

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

THIAGO TARGINO GURGEL

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DOS SISTEMAS

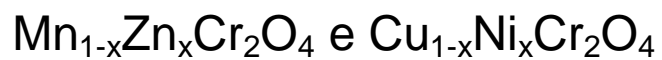
$\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

SÃO CRISTÓVÃO

2012

THIAGO TARGINO GURGEL

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DOS SISTEMAS



Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de  
Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de  
Sergipe, para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

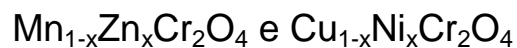
Dr. NELSON ORLANDO MORENO SALAZAR

SÃO CRISTÓVÃO

2012

# THIAGO TARGINO GURGEL

Preparação e caracterização de partículas magnéticas dos sistemas



Dissertação de Mestrado apresentada como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências, à comissão julgadora do Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe.

Aprovada em \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

## BANCA EXAMINADORA

\_\_\_\_\_  
Dr. NELSON ORLANDO MORENO SALAZAR  
Universidade Federal de Sergipe - UFS

\_\_\_\_\_  
Dr.  
Universidade Federal de Sergipe - UFS

\_\_\_\_\_  
Dr.

Dedico este trabalho a minha Mãe  
Maria Ivaneide Targino, a minha irmã  
Letícia e aos meus afilhados Guilherme  
e Amanda.

## AGRADECIMENTOS

Completar uma jornada é olhar para trás com gratidão e para frente com mais força de vontade. Dessa forma, olho para o caminho que já percorri, e agradeço:

A Deus, pela força e proteção que me dá todos os dias.

Ao meu orientador, prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar, por sua orientação deste trabalho, pela oportunidade, incentivo, confiança, conhecimento, paciência e apoio.

A minha mãe, Maria Ivaneide Targino, pessoa pela qual tomo como exemplo de pessoa, por suas ações, hábitos e caráter.

A minha “fofinha”, Veruska, por todo seu incentivo, amor e paciência, fazendo da distância uma elo de companheirismo.

A minha irmã Letícia, que mesmo distância sempre torceu muito para dar tudo certo em meus estudos.

A meus avós José Inácio e Aurina Targino, os quais considero como meus segundos pais.

A minha tia Jucileide, que foi a primeira a me apoiar na escolha pelo mestrado, e a todos os outros (a)s tio (a)s, Neidevan, Cileneide, Iraneide (Beta), Edineide, Jeovane, Junior, Gildevan e Gilvan. Que sempre me ajudaram, da forma como puderam me ajudar.

Aos professores e amigos que fiz na UERN, que foram as pessoas que me lançaram no mundo acadêmico: Jose Ronaldo, Carlo Ruiz, Josélio, Marco Alveti, Aureliano, Fabio Cabral, Vamberto, João Maria, Piolho, Alzamir, Thomas Dumelow e Valdomiro.

Aos professores de departamento de Física da UFS, em especial ao Rogério Machado, Cláudio Macedo, Edison Plaza e Mario Valério, pelos ensinamentos ao longo do curso.

Aos professores João Maria Soares e Edvaldo Alves, pelas contribuições referentes a este trabalho.

Aos amigos e colegas de UERN, com os quais tive ótimos momentos durante minha graduação: Ademar, Jânio, Marcos Vinicius (Presidente), Leonardo e Gislana.

Aos amigos da turma do Mestrado, Adriano Borges, Augusto, Camilo Bruno, Claudiane, Fernanda Fabian, Karoline, Lilian, Marluce e Yuri.

A Pablo, Rodrigo Lima, Rogério Mathias, Jonas, Marcos Dullus e Benjamim, amigos que sempre compartilharam momentos de muitas angústias, dúvidas, medos, inseguranças, felicidades e churrascos.

Ao Álvaro, Cláudia e Márcio funcionários da pós-graduação pelas ajudas dispensadas.

Aos colegas de grupo de pesquisa, pelas discussões e torcida.

A Paulo Sergio Cruz, por ter me acolhido logo que cheguei a Aracaju.

A CAPES e FAPITEC, pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para o êxito deste trabalho.

*As ideias que defendo não são minhas.*

*Eu as tomei emprestadas de Curie,*

*roubei-as de Heisenberg,*

*fartei-as de P. Weiss.*

*E se você não gostar das ideias deles,*

*quais seriam as ideias que você usaria ?*

*Modificado de – DALE CARNEGIE*

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1: Estrutura Pirocloro Cúbica .....</b>	<b>2</b>
<b>Figura 2.1: Dependência do campo com a magnetização (a) e a variação térmica com a susceptibilidade magnética (b) para materiais diamagnéticos .....</b>	<b>10</b>
<b>Figura 2.2: Paramagnetismo: (a) rede de spins – (b) <math>M(H)</math> – (c) <math>\chi^{-1}(T)</math> .....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 2.3: Antiferromagnetismo: (a) rede de spins – (b) <math>M(H)</math> – (c) <math>\chi^{-1}(T)</math> .....</b>	<b>14</b>
<b>Figura 2.4: Ferromagnetismo: (a) Rede de spins – (b) Dependência com o campo de magnetização (<math>T_1 &lt; T_c &lt; T_2 &lt; T_3</math>) – (c) Dependência térmica do <math>1/\chi</math> e da magnetização espontânea .....</b>	<b>15</b>
<b>Figura 2.5: Curva de magnetização de um material desmagnetizado ou curva de magnetização inicial (linha fechada). Ciclo de histerese magnética (linha pontilhada) .....</b>	<b>17</b>
<b>Figura 2.6: Ferrimagnetismo: (a) Rede de spins – (b) Curvas de magnetização (c) Variação térmica do <math>1/\chi</math> – (d) Variação térmica da magnetização espontânea .....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 2.7: Disposição dos momentos magnéticos no ordenamento ferrimagnético usando um modelo vetorial .....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 2.8: Estrutura de espinélia normal de <math>MnCr_2O_4</math>. As esferas roxas representam os átomos de O, as verdes os átomos de Cr e as azuis os átomos de Mn. Os átomos de Cr ocupam sítios de simetria octaédrica enquanto que os de Mn, simetria tetraédrica. (adaptado [24]) .....</b>	<b>20</b>
<b>Figura 2.9: Estrutura espinélio, enfatizando as duas estruturas básicas. Modificado de [25] .....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 2.10 – Comportamento vidro de spin .....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 2.11.: Frustração ocorrendo entre spins em um sistema desordenado geometricamente .....</b>	<b>25</b>
<b>Figura 2.12: (a) Rede Kagomé; (b) Rede pirocloro .....</b>	<b>26</b>
<b>Figura 2.13.: Comportamento de um antiferromagnético frustrado geometricamente. À esquerda: esboço de uma curva de <math>\chi^{-1}</math> vs <math>T</math> para um AFM sem frustração. À direita: para o AFM frustrado. ....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 3.1: Esquema do processo de síntese .....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 3.2: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)[72]. ....</b>	<b>33</b>



<b>Figura 3.3: Curva característica de uma análise térmica diferencial: (a) Variação da capacidade calorífica; (b) Reação exotérmica e (c) Reação endotérmica[72].</b>	<b>34</b>
<b>Figura 3.4: Fatores Básicos de um Experimento Típico de DRX</b>	<b>36</b>
<b>Figura 3.5: Visualização da lei de Bragg.</b>	<b>37</b>
<b>Figura 3.6: Difratorômetro convencional configurado numa geometria Bragg-Bretano</b>	<b>38</b>
<b>Figura 3.7: Vista frontal do MPMS-7 fabricado pela Quantum Design</b>	<b>42</b>
<b>Figura 3.8: Tunelamento Josephson</b>	<b>43</b>
<b>Figura 3.9: Instalação da amostra em um canudo plástico transparente</b>	<b>44</b>
<b>Figura 3.10: A dependência espacial (posição) de oscilação da amostra (eixo vertical) e o respectivo sinal induzido (eixo horizontal) de um sinal ideal [78].</b>	<b>45</b>
<b>Figura 4.1: Análise TG e DTG das cromitas <math>M\text{Cr}_2\text{O}_4</math> (<math>M = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}</math>) sintetizadas pelo método de co-precipitação.</b>	<b>48</b>
<b>Figura 4.2: Padrão de difração de raios-X da amostra <math>\text{MnCr}_2\text{O}_4</math> após calcinação para diversas temperaturas.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 4.3: Padrão de difração de raios-X da amostra <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math> após calcinação para diversas temperaturas.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 4.4: Padrão de difração de raios-X da amostra <math>\text{ZnCr}_2\text{O}_4</math> após calcinação para diversas temperaturas.</b>	<b>51</b>
<b>Figura 4.5: Padrão de difração de raios-X da amostra <math>\text{CuCr}_2\text{O}_4</math> após calcinação para diversas temperaturas.</b>	<b>51</b>
<b>Figura 4.6: Padrões de DRX das cromitas obtidas após síntese pelo método de co-precipitação (a) <math>\text{MnCr}_2\text{O}_4</math>, (b) <math>\text{ZnCr}_2\text{O}_4</math>, (c) <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math> e (d) <math>\text{CuCr}_2\text{O}_4</math>; as barras em azul corresponde aos picos de DRX do padrão de cada amostra respectivamente.</b>	<b>52</b>
<b>Figura 4.7: Imagens de MEV obtidas da amostra <math>\text{MnCr}_2\text{O}_4</math> (a) maior e (b) menor magnificação.</b>	<b>54</b>
<b>Figura 4.8: Imagens de MEV obtidas da amostra <math>\text{ZnCr}_2\text{O}_4</math> (a) maior e (b) menor magnificação.</b>	<b>55</b>
<b>Figura 4.9: Imagens de MEV obtidas da amostra <math>\text{CuCr}_2\text{O}_4</math> (a) maior e (b) menor magnificação.</b>	<b>55</b>
<b>Figura 4.10: Imagens de MEV obtidas da amostra <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math></b>	<b>56</b>
<b>Figura 4.11: Histogramas de tamanhos correspondentes de (a) <math>\text{MnCr}_2\text{O}_4</math>, (b) <math>\text{CuCr}_2\text{O}_4</math>, (c) <math>\text{ZnCr}_2\text{O}_4</math>, (d) <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math>. O diâmetro médio (<math>\mu</math>) e a dispersão de tamanho (<math>\sigma</math>) são indicados nos gráficos</b>	<b>57</b>

<b>Figura 4.12: Padrões de DRX para o sistema <math>Zn_xMn_{1-x}Cr_2O_4</math> com o refinamento Rietveld obtido.....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 4.13: Parâmetros de rede da <math>Zn_xMn_{1-x}Cr_2O_4</math> como função da dopagem, a linha que conecta os pontos e uma guia para os olhos.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 4.14: Imagens de MEV das amostras com; (a) 10%, e (b) 50% de Zn inserido no sistema <math>Zn_xMn_{1-x}Cr_2O_4</math> .....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 4.15: Histogramas das distribuições de tamanhos (a) <math>Zn_{0,1}Mn_{0,9}Cr_2O_4</math>, (b) <math>Zn_{0,5}Mn_{0,5}Cr_2O_4</math> e (c) <math>Zn_{0,9}Mn_{0,1}Cr_2O_4</math>. O diâmetro médio (<math>\mu</math>) e dispersão de tamanho (<math>\sigma</math>) são indicados nos gráficos .....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 4.16: Padrões de DRX para o sistema <math>Ni_xCu_{1-x}Cr_2O_4</math> com o refinamento Rietveld obtido. ....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 4.17: Curva dos parâmetros de rede do sistema <math>Cu_xNi_{1-x}Cr_2O_4</math>.....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 4.18: Imagens de MEV das amostras com dopagem de (a) 10%, (b) 50% e (c) 90% de Ni.....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 4.19 : Histogramas das distribuições de tamanhos (a) <math>Cu_{0,1}Ni_{0,9}Cr_2O_4</math>, (b) <math>Cu_{0,5}Ni_{0,5}Cr_2O_4</math> e (c) <math>Cu_{0,9}Ni_{0,1}Cr_2O_4</math>. O diâmetro médio (<math>\mu</math>) e dispersão de tamanho (<math>\sigma</math>) são indicados nos gráficos .....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 4.20 – Padrão de DRX da amostra <math>CuCr_2O_4</math> à temperatura ambiente. ....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 4.21 – Padrão de DRX da amostra <math>NiCr_2O_4</math> à temperatura ambiente.....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 4.22: Dependência da susceptibilidade magnética dc com a temperatura da <math>CuCr_2O_4</math> para medidas no modo ZFC (símbolos abertos) e FC (símbolos fechados) com um campo aplicado de 50 Oe [97].....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 4.23: Dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para <math>CuCr_2O_4</math>. A linha sólida representa o ajuste com a lei de Curie – Weiss [97] .....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 4.24: Dependência da parte real da susceptibilidade ac com a temperatura para <math>CuCr_2O_4</math> em diferentes frequências [97] .....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 4.25: Dependência do Campo de magnetização para <math>CuCr_2O_4</math> em 2K, 140K e 300K [97] .....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 4.26: susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético de 100 Oe da amostra policristalina <math>NiCr_2O_4</math>. Intercaladamente esta a primeira derivada com a susceptibilidade. ....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 4.27: curvas do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético de 100Oe aplicado paralela para <math>CuCr_2O_4</math>. A linha sólida representa o ajuste com a lei de Curie - Weiss. ....</b>	<b>77</b>

**Figura 4.28: Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética ac para diversas frequências na amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . ..... 78**

**Figura 4.29: histerese magnética para as temperaturas em 2K, 5K, 30K, 70K e 300K. Ambas as curvas foram obtidas quando o campo magnético foi aplicado paralelamente a  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . ..... 79**

**Figura 2.30: Modelo da estrutura magnética da amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  próximo de  $T_s=31$  K80**

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>5</b>
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Magnetismo dos Materiais.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. Diamagnetismo .....	10
2.2.2. Paramagnetismo.....	11
2.2.3. Antiferromagnetismo .....	13
2.2.4. Ferromagnetismo .....	14
2.2.5. Ferrimagnetismo .....	18
<b>2.3. Espinélios .....</b>	<b>19</b>
<b>2.4. Efeitos de frustração magnética (EFM) – .....</b>	<b>23</b>
2.4.1. Vidro de spin.....	23
2.4.2. Frustração geométrica .....	25
2.4.3. Modelos .....	26
2.4.4. Alguns fatores experimentais.....	28
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>30</b>
<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. O Método de Coprecipitação .....</b>	<b>30</b>
3.1.1. Preparação das amostras .....	31
<b>3.2. Análises térmicas.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3. Difração de raios X.....</b>	<b>34</b>
<b>3.4. O Método Rietveld de Refinamento.....</b>	<b>38</b>
<b>3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>41</b>
<b>3.6. Medidas magnéticas .....</b>	<b>41</b>
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>47</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1. Análise Térmica .....</b>	<b>47</b>
<b>4.2. Caracterização estrutural por Difração de Raios X usando o método Rietveld.....</b>	<b>49</b>
<b>4.3 Microscopia eletrônica de Varredura .....</b>	<b>54</b>
4.3.1 Sistema $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ .....	58
4.3.2 Sistema $Ni_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ .....	63
<b>4.4 Medidas de Difração de Raios X das amostras Massivas .....</b>	<b>69</b>

<b>4.5 Medidas da Magnetização dc e ac.....</b>	<b>70</b>
4.5.1 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	71
4.5.2. $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .....	75
<b><i>CAPÍTULO 5</i> .....</b>	<b>81</b>
<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>81</b>
<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>82</b>
<b><i>REFERÊNCIAS</i>.....</b>	<b>84</b>
<b><i>APÊNDICE A</i>.....</b>	<b>91</b>
<b>QUANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS.....</b>	<b>91</b>
<b><i>APÊNDICE B</i>.....</b>	<b>93</b>
<b>TRABALHOS APRESENTADOS E ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO .....</b>	<b>93</b>

## RESUMO

Nesta dissertação apresenta-se a síntese das nanopartículas magnéticas dos sistemas  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) produzidas pelo método de coprecipitação. Estes compostos foram caracterizados por medida de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura à temperatura ambiente. As cromitas de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , produzidas pelo método de reação de estado sólido, tiveram suas propriedades magnéticas estudadas por magnetização e susceptibilidade ac em função da temperatura. As cromitas nanométricas apresentam parâmetros de rede, consistentes com os da forma “bulk”, reportados na literatura. Os tamanhos médios das partículas foram calculados a partir da equação de Scherrer e confrontados com o tamanho obtido por microscopia eletrônica de varredura. Percebemos um aumento no tamanho médio das partículas com o aumento da temperatura de calcinação. A variação dos parâmetros de rede do sistema  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  dopado com Ni ( $0 \leq x \leq 1$ ) permite identificar duas regiões de fases diferentes, a tetragonal e a cúbica. O  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e suas substituições por Ni apresentam simetrias tetragonais, devido ao efeito Jahn-Teller nos tetraedros de oxigênio, porém o  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  é cúbico à temperatura ambiente. Os resultados de difração de raios X para o sistema  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  associados às análises de refinamento Rietveld, mostram que as amostras com ( $0 \leq x \leq 1$ ) possuem padrão de difração de raios-x similar (simetria cúbica e grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ), confirmadas por refinamento Rietveld, indicando assim que a fase principal para o sistema como um todo permanece inalterada com a substituição do Mn por Zn. Medidas magnéticas feitas com um magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) exibem um comportamento ferrimagnético para o composto  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  massivo com uma temperatura de transição  $T_C = 122$  K. A dependência da magnetização com o campo magnético para o  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  indica um momento magnético de  $0.15\mu_B$  por fórmula unitária em 2K o qual é menor que o valor esperado do ordenamento ferrimagnético dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Podemos explicar o baixo valor do momento de saturação devido ao arranjo triangular dos spins. Os  $\text{Cr}^{3+}$  no plano 001 são alinhados paralelos e opostos aos  $\text{Cr}^{3+}$  dos planos adjacentes produzindo um momento resultante de  $\text{Cr}^{3+}$  das subredes. A subrede do  $\text{Cu}^{2+}$  forma pares antiferromagneticamente com o momento da subrede  $\text{Cr}^{3+}$  criando uma configuração triangular dos spins. O campo coercivo é de aproximadamente 2 kOe

Medidas de magnetização em função da temperatura para o  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  mostram duas transições magnéticas em  $T_c \approx 75\text{K}$  e  $T_s \approx 30\text{K}$ , uma relacionada a uma componente ferrimagnética (longitudinal) e outra a componente antiferromagnética (transversal). Da dependência da magnetização ( $M$ ) com o campo ( $H$ ), obtivemos a magnetização de saturação de  $0.25 \mu_B/\text{fórmula unitária}$  a  $2\text{K}$ , valor menor do que o esperado  $1.2 \mu_B/\text{fórmula unitária}$ . Esta diminuição na magnetização medida a  $2\text{K}$  é devido a componente longitudinal do momento magnético no sítio-A ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ser maior do que a do sítio-B ( $\text{Cr}^{3+}$ ).

## ABSTRACT

In this dissertation we present the synthesis of magnetic nanoparticles of  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) compounds prepared by coprecipitation method. These compounds were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy measurement at room temperature. The  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  chromites, produced by solid state reaction method, were studied by ac susceptibility and magnetization as a function of temperature and magnetic field. The nanometric powders chromites have lattice parameters, which are consistent with those reported for the bulk materials in the literature. The average sizes of the particles were calculated from the Scherrer's equation and compared with the size obtained by scanning electron microscopy. We noticed an increase in the average size of particles with increasing temperature calcination. The variation of the lattice parameters in the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  system doped with Ni ( $0 \leq x \leq 1$ ) allows identifying two regions, being a tetragonal and another cubic. The  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  and the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  system display tetragonal symmetries, due to the Jahn-Teller effect in oxygen tetrahedral, however the cubic is  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  at room temperature. The x-ray diffraction results in  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  system associated with Rietveld refinement analyses, show that the samples with ( $0 \leq x \leq 1$ ) have x-ray diffraction pattern similar (cubic symmetric and space group  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ), confirmed by Rietveld refinement, thus indicating that the main phase of the system as a whole remains unchanged with the replacement of Mn by Zn. Magnetic measurements were carried out with a SQUID magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) display a ferrimagnetic behavior for the  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  bulk compound with a transition temperature  $T_C = 122$  K. The magnetic field dependence of the magnetization for the  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  indicates an average magnetic of  $0.15 \mu_B$  /per unit formula at 2 K which is smaller than the expected value for ferrimagnetic arrangement of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions. We can explain the low value of saturate moment due to the triangular arrangement of spins.  $\text{Cr}^{3+}$  on the 001 planes are aligned parallel and opposite to  $\text{Cr}^{3+}$  in adjacent planes yielding a net moment from the  $\text{Cr}^{3+}$  sublattices. The  $\text{Cu}^{2+}$  sublattice couples antiferromagnetically to the net moment of the  $\text{Cr}^{3+}$  sublattices creating a triangular configuration of spins. The coercive field at 2 K is approximately 2 kOe . Measurements of magnetization as a function of temperature for the  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  show two magnet transitions in  $T_c \approx 75$  k and  $T_s \approx 30$  k, a related to a component ferrimagnetic (longitudinal) and another the antiferromagnetic component (transversal). From



Magnetization versus field curves at 2 K we obtained the saturation magnetization 0.25  $\mu_B$ / formula unit, less than the expected value of 1.2  $\mu_B$ / formula unit. This decrease in magnetization at 2 K is due to the longitudinal component of the magnetic moment on the A site-( $\text{Ni}^{2+}$ ) be larger than that of B site-( $\text{Cr}^{3+}$ ).

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

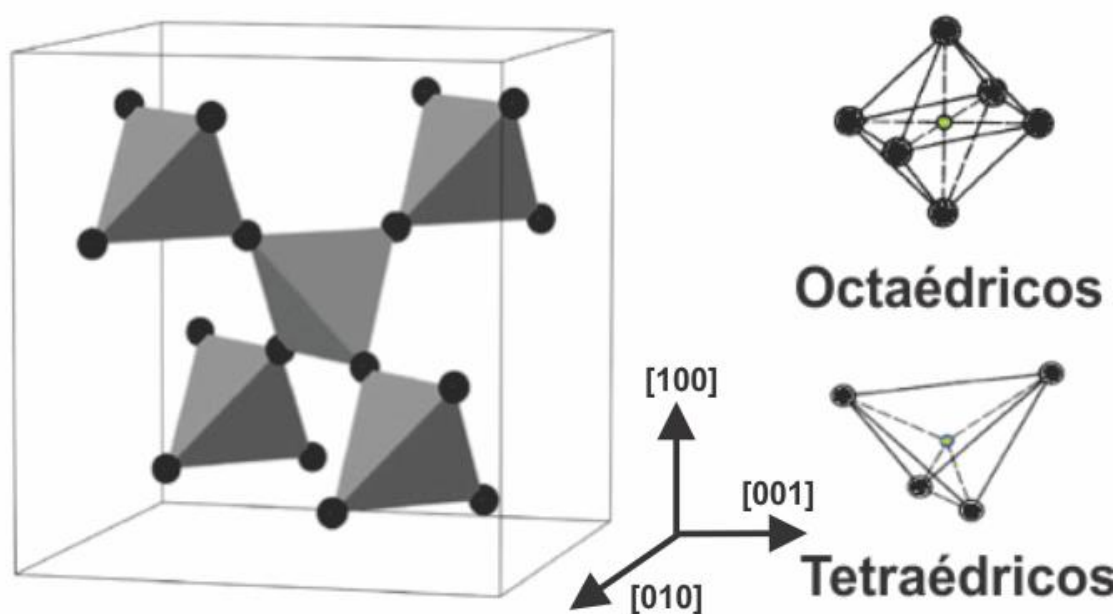
As cromitas espinélias ( $\text{ACr}_2\text{X}_4$ ) têm sido alvo de intensa pesquisa nas últimas décadas devido a enorme gama de interações magnéticas, troca de diferentes grupos de estados magnéticos e diversas propriedades físicas, como: ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, efeitos de frustração e transições Jahn-Teller [1] [2]. Espinélios que possuem o Cr como base tem chamado muita atenção dos pesquisadores por conta de possíveis aplicações tecnológicas, tais como: sensores de umidade, pigmentos cerâmicos especiais, filtros de microondas, aditivos de cimento Portland, entre outras aplicações [3] [4] [5]. Em altas temperaturas (acima de  $1000^\circ\text{C}$ ), as cromitas de manganês, zinco e níquel, apresentam uma fase cristalina cúbica pertencente ao grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  [6]. Entretanto, à temperatura ambiente,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  apresenta uma simetria tetragonal (grupo espacial  $\text{I41}/\text{amd}$ ) [7] [8]. Segundo Crottaz, a distorção da simetria cúbica para tetragonal é atribuída ao efeito Jahn-Teller [9].

Materiais magnéticos geometricamente frustrados tem sido foco de intensos estudos devido à presença de frustração geométrica propícia a formação de uma vasta cadeia de ordenamentos de spin no estado fundamental. Os sistemas que apresentam frustração geométrica não podem ter um estado fundamental que satisfaça completamente as competições em nível microscópico, embora esses sistemas tenham uma multiplicidade de estados igualmente satisfeitos.

A maioria dos óxidos espinélios com íons de metal de transição são isolantes magnéticos exceto quando a configuração eletrônica é  $d^0$  ou  $d^{10}$ , isto é o spin total é zero. Estes óxidos são isolantes magnéticos por causa da forte repulsão Colombiana dentro do orbital estreito  $d$ . A degenerescência dos orbitais  $d$  em óxidos espinélios é removida pela interação de campo elétrico cristalino. O acoplamento magnético em

espinélio geralmente varia drasticamente com o número de elétrons  $d$ , refletindo em mudanças nas características dos orbitais [10].

As cromitas estudadas neste trabalho apresentam uma estrutura magnética do tipo pirocloro cúbica, que pode ser imaginada em termos dos momentos magnéticos de uma rede tridimensional de tetraedros compartilhados pelos vértices. De uma forma geral, compostos que apresentam frustração geométrica podem ser visualizados mentalmente como sendo formados de triângulos compartilhados pelos cantos ou bordas em duas dimensões, ou tetraedros compartilhados pelos cantos em três dimensões. Como todos os materiais são tridimensionais, a rede tetraédrica compartilhada pelos cantos resulta em uma estrutura cúbica de face centrada, a qual também pode ser denominada de pirocloro cúbica, conforme ilustrado na Figura 1.1.



**Figura 1.1:** Estrutura Pirocloro Cúbica.

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização estrutural e magnética dos nanocompostos do tipo espinélio  $ACr_2X_4$  ( $A = \text{Zn, Mn, Cu e Ni}$ ), preparados pelo método de coprecipitação. Do ponto de vista magnético, é importante entender o efeito do dopante nas séries de amostra de  $Mn_{1-x}Zn_xCr_2O_4$  e  $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ , objetivando entender a evolução das propriedades estruturais e magnéticas envolvidas em cada sistema. Desta forma, foram realizadas medidas de magnetização em função da

temperatura e do campo magnético em um magnetômetro comercial MPMS7 com detector SQUID em amostras nanoestruturadas e na forma massiva (*bulk*). A ideia principal é comparar a resposta magnética entre estas amostras especialmente explicar como é a evolução no diagrama de fases na série de amostras  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

As análises térmicas deste trabalho foram feitas por Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). E as técnicas estruturais utilizadas foram: difração de raios X (DRX) em amostras policristalinas e microscopia eletrônica de varredura (MEV) à temperatura ambiente.

Objetivando facilitar o entendimento deste trabalho, o conteúdo desta dissertação foi dividido da seguinte forma:

No *capítulo 2* são apresentados alguns aspectos teóricos úteis para a análise dos dados experimentais. Este capítulo inclui uma discussão breve sobre magnetismo, de alguns materiais magnéticos, tais como: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Neste capítulo estão descritos também, de forma sucinta, alguns conceitos em relação à estrutura cristalográfica dos espinélio com sistemas geometricamente frustrados: comportamento vidro de spin e frustração puramente geométrica, enfatizando alguns fatores experimentais.

No *capítulo 3* estão descritas as técnicas e métodos experimentais utilizadas neste trabalho. Dentre essas técnicas, destacamos a preparação das amostras pelo método de coprecipitação, as análises térmicas feitas por termogravimetria (TG) e análise Térmica Diferencial (DTA), a caracterização cristalográfica das amostras policristalinas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas magnéticas em função da temperatura e do campo magnético externo em um magnetômetro com detecção SQUID.

O *capítulo 4* são reportados e discutidos os resultados experimentais obtidos para os compostos do tipo espinélio  $\text{ACr}_2\text{X}_4$  ( $\text{A} = \text{Zn, Mn, Cu e Ni}$ ), e das séries de amostras dopadas  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

No *capítulo 5* são apresentadas as conclusões referentes ao desenvolvimento deste trabalho juntamente com as perspectivas. Após este capítulo estão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas. No *apêndice A* é versado as quantidades

estequiométricas utilizado no processo de preparação das cromitas produzidas pelo método de coprecipitação. No *apêndice B* estão listados os trabalhos apresentados em eventos e Artigos aceitos para publicações, durante o período da realização do mestrado.

# CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são abordados alguns aspectos teóricos úteis para a análise dos dados experimentais. Inicialmente será realizada uma apresentação sucinta da teoria do magnetismo em materiais, enfatizando as principais classes de materiais magnéticos classificados de acordo com a sua resposta ao campo magnético externo aplicado: diamagnetismo, paramagnetismo, antiferromagnetismo, ferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Em seguida, é apresentada uma breve sistematização dos conceitos referentes à estrutura cristalográfica do espinélio e de sistemas geometricamente frustrados: comportamento vidro de spin e frustração puramente geométrica, enfatizando alguns fatores experimentais.

### 2.1. Magnetismo dos Materiais

O magnetismo da matéria surge essencialmente dos elétrons, que contribuem com dois termos de momento de dipolo magnético: orbital e de spin.

As moléculas em compostos químicos são formadas pela união de átomos de diversos tipos, através de ligações químicas, como sabemos pela regra do octeto os átomos tendem a ganhar ou perder elétrons até atingirem um estado de estabilidade, no magnetismo os sistemas relevantes são aqueles nos quais existem átomos com camadas eletrônicas incompletas, ou seja, íons com elétrons da ultima camada. Nestes materiais a ordem magnética surge da interação de troca (ou intercâmbio), interação de origem eletrostática [11].

Os momentos magnéticos dos átomos se relacionam com os momentos angulares dos seus elétrons desemparelhados. Existem duas contribuições ao momento angular eletrônico: uma contribuição orbital e uma contribuição de spin.

O termo orbital do momento magnético atômico pode ser derivado fazendo-se uma analogia de uma órbita eletrônica com um circuito elétrico. Uma corrente elétrica  $I$  que flui através de uma espira circular de área  $A$  tem associado um momento de dipolo magnético  $\boldsymbol{\mu} = I\mathbf{A}$ , onde  $\mathbf{A} = A\hat{n}$  e  $\hat{n}$  é a normal unitária no plano da órbita. Podemos assim obter a magnitude  $\mu$  do momento magnético associado ao movimento de um elétron de carga  $-e$  que se move numa órbita circular com frequência angular  $\omega$ :

$$\mu = I\pi r^2 = -\frac{e\omega\pi r^2}{2\pi} = -\frac{e\omega r^2}{2}, \quad (2.1)$$

em que  $r$  é o raio da órbita.

A magnitude do momento orbital  $\mathbf{J} = \mathbf{r} \times m_e\mathbf{v}$  deste elétron é

$$J = m_e\omega r^2 \quad (2.2)$$

na qual  $m_e$  é a massa do elétron e, portanto o momento magnético orbital do elétron é

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{J} \quad (2.3)$$

Como a componente do momento angular orbital do elétron em uma dada direção (vamos escolher a direção  $z$ ) é quantizada, tomando valores  $\hbar$ ,  $2\hbar$ ,  $3\hbar$  e assim por diante, o menor valor de  $J_z$  é  $J_z = \hbar$  ( $\hbar$  é muito pequeno, igual a  $1,0546 \times 10^{-34}$  J s). O momento magnético correspondente é  $\mu_z = -e\hbar/2m_e$ .

A quantidade  $e\hbar/2m_e$  é chamada de *magneton de Bohr* ( $\mu_B$ ), e o seu valor, em unidades SI, é  $9,27 \times 10^{-24}$  J T<sup>-1</sup>:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.4)$$

De agora em diante, vamos exprimir  $J$  em unidades de  $\hbar$ ; a Eq. (2.3) fica então  $\boldsymbol{\mu} \equiv (-e/2m_e)\hbar\mathbf{J}$ .

Além desse momento orbital, o elétron tem também um momento angular intrínseco, ou spin. Associado ao spin há um momento magnético, do mesmo modo que o momento orbital, mas com uma constante de proporcionalidade duas vezes maior. Podemos escrever

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} \quad (2.5)$$

- $\gamma = -e/2m_e$  momento angular exclusivamente orbital
- $\gamma = -e/m_e$  momento angular exclusivamente de spin

Nessas expressões,  $\gamma$  é o fator giromagnético (ou razão magnetogirica), medido em  $\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$ ; para o movimento orbital do elétron,  $\gamma = -8,7941 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ .

Isso também pode ser escrito:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J} \quad (2.6)$$

- $g=1$  momento orbital puro
- $g=2$  momento de spin puro

em termos de  $g$ , o fator  $g$  do elétron ( $g = 2,0023$  é o valor mais preciso de  $g$  para o momento angular de spin, mas ele é normalmente tomado como igual a 2) [11].

Em termos quânticos a distribuição dos elétrons nos orbitais eletrônicos é caracterizada por um conjunto de *quatro* números quânticos,  $n, l, m_l, m_s$  [12].

#### **Número quântico principal ( $n$ ):**

- O número quântico  $n$  é chamado **número quântico principal**, e todos os orbitais com o mesmo valor de  $n$  estão na mesma camada. Os valores de  $n$  variam de  $n = 1$  até  $n = \infty$ . O número quântico principal está relacionado à energia do orbital e ao tamanho da orbita eletrônica, quanto maior o valor de  $n$ , maior é a distância média do elétron ao núcleo e consequentemente aumentará a energia dos orbitais.

#### **Número quântico do momento angular orbital ou azimutal ( $l$ ):**

- O **número quântico secundário**,  $l$ , divide as camadas em grupos menores de orbitais chamadas subcamadas, além de descrever o momento angular do movimento na orbital, cuja magnitude é dada por

$$\sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2.7)$$

Os valores de  $n$  determinam quais valores de  $l$  são permitidos. Esse número assume valores de acordo com  $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$ , isto significa que para  $n = 1$ , o único valor de  $l$  permitido é zero. Quando  $n = 2$ ,  $l$  pode ter os valores de 0 ou 1. Além disto,  $l$



caracteriza as subcamadas de energia conhecidas do diagrama de Linus Pauli, as quais são  $s, p, d, f$ , etc.

**Número quântico magnético ( $m_l$ ):**

- O  $m_l$  é conhecido como **número quântico magnético**. Indica os orbitais individuais em uma camada. Seus valores também estão relacionados à maneira como os orbitais individuais estão orientados relativamente uns aos outros no espaço. Descrevendo assim a componente do momento angular orbital ao longo de uma direção preferencial que, por convenção, é chamada de  $z$  para cada valor de  $l$ , há  $2l+1$  valores para  $m_l$ , que são dados por  $m_l = l, (l-1), \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$ .

**Número quântico de spin ( $m_s$ ):**

- O spin do elétron fornece um quarto número quântico para o elétron, chamado **número quântico de spin,  $m_s$** , este descreve a componente do spin do elétron ao longo da direção  $z$ , que será representada por  $S_z$ , o qual pode adquirir valores entre  $-S\hbar$  e  $+S\hbar$ , sendo que a variação de um extremo a outro se dá em unidades inteiras de  $\hbar$ . Os valores que  $m_s$  pode assumir são dados por  $m_s = s, (s-1), \dots, 0, \dots, -(s-1), -s$ . É interessante notar que, para elétrons,  $m_s$  toma apenas dois valores,  $m_s = \pm 1/2$ , uma vez que  $s = 1/2$ .

Os elétrons têm momentos magnéticos associados às suas componentes do momento angular. Logo, correspondendo ao seu momento orbital, existe um momento magnético (das Eqs. (2.5) e (2.20)) de magnitude

$$|\mu_B| = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.8)$$

e a componente do momento magnético orbital  $\mu^l$  numa direção definida por um campo magnético aplicado (suposto paralelo ao eixo  $z$ ) é

$$|\mu_z^l| = \frac{e}{2m_e} m_l \hbar = \mu_B m_l \quad (2.9)$$

O momento magnético correspondente ao momento angular de spin é

$$|\mu_z^s| = 2 \frac{e}{2m_e} m_s \hbar \quad (2.10)$$

que difere da forma do momento magnético orbital apenas por um fator 2.

Os momentos magnéticos orbitais e de spin somam-se vetorialmente para formar o momento magnético total  $\mu$ , como definido pela equação 2.6. O momento magnético total  $\mu$  tem uma componente  $\mu_J$  ao longo de  $J$  e outra componente que precessiona em torno de  $J$ . É interessante notar que  $\mu$  não é paralelo a  $J = L + S$ .

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.11)$$

O valor da componente paralela a  $J$  é dado por 2.7.

$$\mu_J = -g\mu_B J \quad (2.12)$$

A quantidade  $g$  que aparece em (2.6) é conhecida como fator de Landé e é dada pela equação 2.8.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.13)$$

Para um íon livre qualquer, no estado fundamental, a distribuição dos elétrons nas camadas eletrônicas é feita de forma a obedecer às regras de Hund, as quais são descritas como:

1. A combinação que resulta na menor energia – e, portanto, é a configuração mais estável – é aquela para a qual a quantidade  $2S + 1$  é máxima.
2. Quando a primeira regra é satisfeita, existem vários valores possíveis para  $L$  (para um mesmo valor de  $2S + 1$ ); o mais estável é aquele que torna  $L$  máximo.

Esses valores definem o nível atômico do estado fundamental.

A partir das regras de Hund pode-se inferir se o material apresenta ordenamento magnético ou não. Quando o átomo ou o íon tem vários elétrons fora da última camada completa, seu comportamento magnético é determinado pelas propriedades desses elétrons. Isto porque, numa camada cheia, os elétrons ocupam orbitais com todos os valores de  $m_l$  possíveis, positivos e negativos, bem como todos os valores de  $m_s$

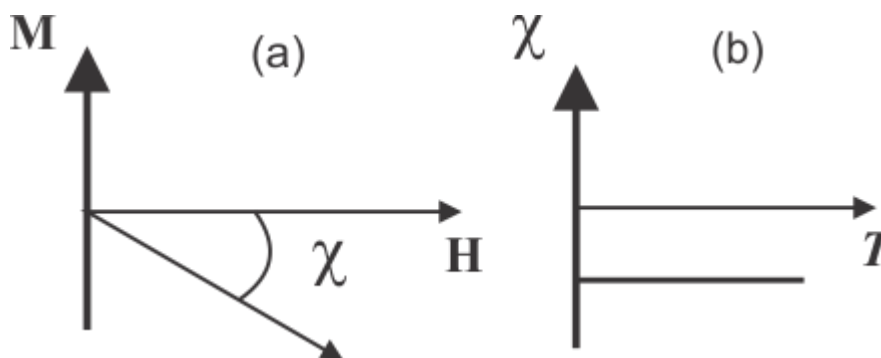
possíveis. Dessa forma, o momento angular total da camada fechada é nulo, sendo, portanto nulo seu momento magnético [13].

### 2.2.1. Diamagnetismo

O diamagnetismo é o termo usado para caracterizar substâncias que não possuem átomos magnéticos. Este efeito magnético também existe em substâncias com átomos magnéticos, mais este é tão fraco que é totalmente superposto pela contribuição destes átomos magnéticos [14]. Elétrons os quais constituem a camada fechada de um átomo geralmente possuem seus momentos de spin e orbital orientados de tal forma que o átomo não possua um momento de rede [15].

Um bom exemplo de um composto iônico diamagnético é o NaCl. O processo de acoplamento desta substância envolve a transferência de um elétron de cada átomo de Na para cada átomo de Cl; o resultando íons,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , obtendo assim uma camada fechada e ambos são diamagnéticos.

Nestes materiais a magnetização é induzida pelo campo, a qual é oposta à direção do campo aplicado. A susceptibilidade dos materiais diamagnéticos é praticamente independente do campo e da temperatura, sendo esta negativa, geralmente da ordem de  $10^{-6}$ , conforme verificamos na figura 2.2.



**Figura 2.1:** Dependência do campo com a magnetização (a) e a variação térmica com a susceptibilidade magnética (b) para materiais diamagnéticos.

Segundo a teoria do diamagnetismo o efeito de um campo magnético externo aplicado em um orbital eletrônico simples é responsável pela redução dos efeitos de corrente do orbital, e assim é produzido um momento magnético oposto ao campo aplicado [15]. O magnetismo orientado dita as mudanças no movimento orbital eletrônico sob o efeito de um campo magnético aplicado. De acordo com a lei de Lenz,

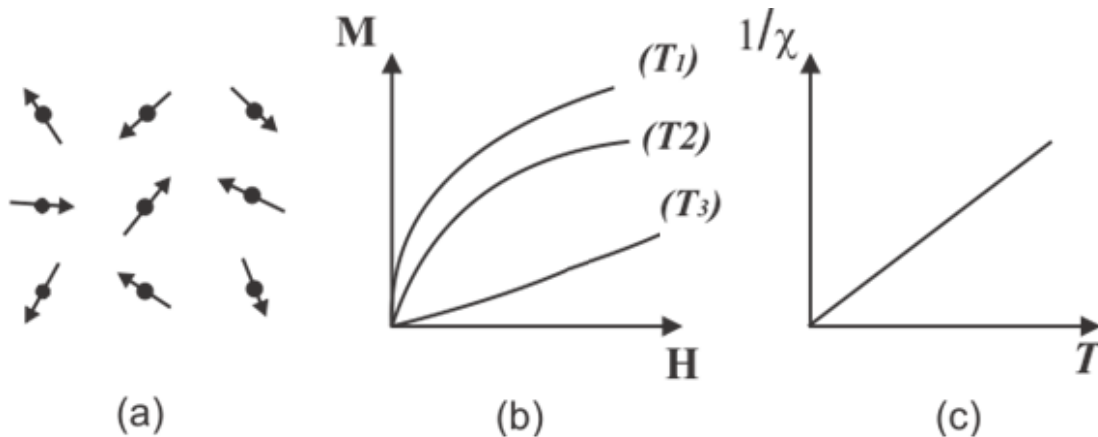
a corrente induzida produz um fluxo magnético induzido oposto, que alterna na presença de um campo aplicado [16]. A susceptibilidade diamagnética clássica da maioria dos materiais é representada matematicamente através da equação (2.14).

$$\chi = -\frac{NZe^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle, \quad (2.14)$$

onde  $N$  é o número de átomos por volume,  $Z$  o número atômico,  $m$  a massa do elemento,  $c$  a velocidade da luz e  $\langle r^2 \rangle$  é a distância quadrática média entre o núcleo e o elétron.

### 2.2.2. Paramagnetismo

De uma forma geral o magnetismo em materiais paramagnéticos, tem seu comportamento originado de momentos magnéticos permanentes, de alguns ou todos os átomos ou íons que o constituem. Neste tipo de ordenamento os momentos possuem interação com cada vizinho, porém devido ao fato da energia térmica do sistema ser superior a energia magnética, os momentos magnéticos podendo orientar-se livremente em alguma direção (fig.2.2-a).



**Figura 2.2:** Paramagnetismo: (a) rede de spins – (b)  $M(H)$  – (c)  $\chi^{-1}(T)$ .

Na presença de um campo aplicado, a direção média dos momentos é modificada, e uma magnetização induzida surge paralela ao campo aplicado. Esta magnetização é baixa a altas temperaturas, e tem uma forte dependência com a temperatura, por conta da grande agitação térmica, conforme ilustrado na Figura 2.2-b. Neste resultado observa-se que aumentando a temperatura, verifica-se que a variação da magnetização como uma função do campo tende a uma reta. Em campos baixos a

susceptibilidade é positiva, tendendo ao infinito em 0 K, e diminuindo a temperatura a mesma é aumentada. A susceptibilidade dos materiais paramagnéticos é geralmente da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  emu/mol.Oe em temperatura ambiente. No caso ideal, a susceptibilidade varia linearmente com a temperatura: isto corresponde a Lei de Curie, em que na Figura 2.2 (c) observamos o inverso da susceptibilidade de um paramagnético ideal em função da temperatura.

Os materiais paramagnéticos são compostos de átomos ou íons que possuem um momento magnético, por conta do não cancelamento dos spins e componentes orbitais, em que o momento magnético de cada átomo esta livre e direcionado aleatoriamente, por conta da agitação térmica do sistema.

Considerando um conjunto de átomos livres, em um estado paramagnético, utilizando a estatística de Boltzmann, obtemos que a magnetização de materiais paramagnéticos é dada pela equação (2.15):

$$M = N_0 g \mu_B J B_j(x) \quad (2.15)$$

onde

$$x = \frac{g J \mu_B H}{k_B T} \quad (2.16)$$

e

$$B_j(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2j} \coth \frac{x}{2J} \quad (2.17)$$

Que é a conhecida função de Brillouin.

Dois limites são de suma importância:

- i. Baixas temperaturas, para  $x \gg 1$ ,  $B_j \approx 1$ , e

$$M = M_{sat} = N_0 g \mu_B J \quad (2.18)$$

Fornecendo a magnetização de saturação do material.

- ii. Altas temperaturas, para  $x \ll 1$ ,  $B_j \approx (J+1)x/3J$ , assim (2.15) torna-se

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.19)$$

A equação acima é conhecida como a Lei de Curie (fig.2.2-c), que descreve o comportamento universal do paramagnetismo [17]. Desta maneira podemos obter experimentalmente o momento efetivo dos átomos e/ou o número efetivo de magnétons de Bohr,  $g(J(J+1))^{1/2}$ .

O momento magnético efetivo de um material paramagnético é definido pela equação (2.4):

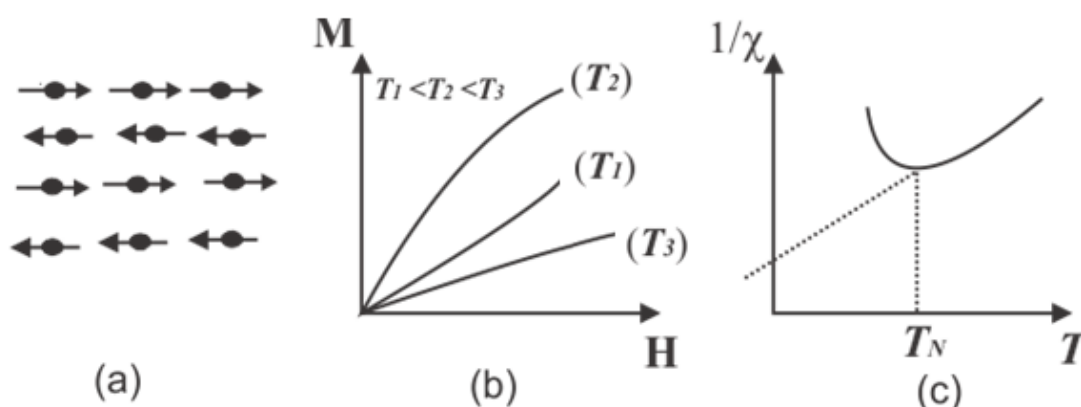
$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (2.20)$$

O momento magnético efetivo é muito utilizado no estudo de materiais magnéticos, pelo fato de ser uma grandeza importante e intrínseca ao material, pois a mesma não depende da temperatura ou do campo aplicado ao mesmo. Podemos calculá-la tomando o inverso da susceptibilidade em função da temperatura e ajustá-la com uma função linear de primeiro grau. A inclinação da reta é inversamente proporcional a constante de Curie e, conseqüentemente, ao momento magnético efetivo.

### 2.2.3. Antiferromagnetismo

O ordenamento antiferromagnético é uma forma fraca de magnetismo, possuindo uma susceptibilidade fraca e positiva. Contudo a variação térmica da susceptibilidade, medida em uma amostra policristalina, exibe um máximo em um ponto crítico de temperatura, este máximo na susceptibilidade origina-se próximo a  $T_N$ , que é a temperatura de transição magnética conhecida como temperatura de Néel, devido ao arranjo antiparalelo dos momentos magnéticos, conforme apresentado na Figura 2.3(c). O arranjo antiferromagnético pode ser explicado considerando duas subredes, em quais os momentos magnéticos atômicos apresentam uma forte tendência a terem uma magnetização igual e oposta, de tal forma que, na ausência do campo magnético, a magnetização resultante é zero, com isto abaixo de  $T_N$ , os arranjos são antiparalelos perfeitos (fig. 2.3-a) [18]. Estes arranjos de momentos magnéticos é resultado da interação entre átomos vizinhos (chamada *interação negativa de troca*). Estas interações atuam contra os efeitos do campo magnético aplicado, o que sugere a

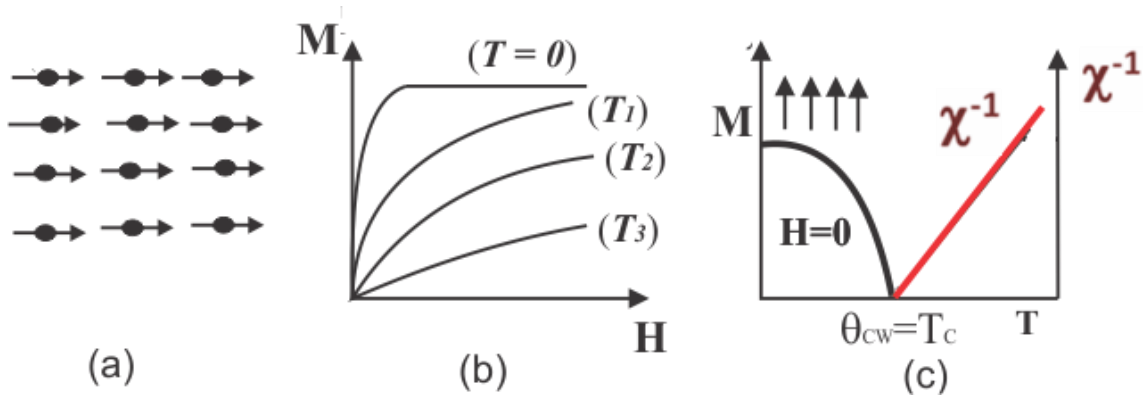
tendência para alinhar todos os momentos paralelos. Se reduzirmos a temperatura até  $T_N$ , a susceptibilidade diminui em conjunto com a agitação térmica, a qual atua contra o ordenamento antiferromagnético dos momentos, de tal forma que em  $T = 0$  K a magnetização total é nula. Em alta temperatura, a agitação térmica supera os efeitos de interação, e podemos observar de novo uma variação térmica da susceptibilidade semelhante ao que ocorre com materiais paramagnéticos, onde a variação da magnetização em função do campo tende a uma reta, estes resultados podem ser visualizados nas Figuras 2.3(b) e 2.3(c), respectivamente.



**Figura 2.3:** Antiferromagnetismo: (a) rede de spins – (b)  $M(H)$  – (c)  $\chi^{-1}(T)$ .

#### 2.2.4. Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos produzem campos magnéticos que podem ser mantidos. Estes materiais possuem uma interação positiva de troca ao seu favor, o que proporciona as substâncias ferromagnéticas um arranjo paralelo entre os momentos magnéticos dos átomos vizinhos, conforme ilustrado na Figura 2.4(a). Estes materiais se caracterizam por ter uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura  $T_c$ , que é a temperatura de transição de fase, a qual acima desta as características ferromagnéticas desaparece, esta se denomina temperatura de Curie ( $T_c$ ), assim como nos materiais antiferromagnéticos, em altas temperaturas, a agitação térmica leva a uma susceptibilidade bem similar a apresentada no paramagnetismo: esta pode ser assim ajustada à *lei de Curie-Weiss*, onde o comportamento do inverso da susceptibilidade deste ordenamento magnético é mostrado na Figura 2.4(c).



**Figura 2.4:** Ferromagnetismo: (a) Rede de spins – (b) Dependência com o campo de magnetização ( $T_1 < T_c \leq T_2 < T_3$ ) – (c) Dependência térmica do  $1/\chi$  e da magnetização espontânea.

Abaixo da temperatura de Curie, as interações magnéticas superam a agitação térmica, e aparece uma *magnetização espontânea* ( $M_s$ ) na ausência do campo magnético aplicado. A magnetização espontânea atinge valor máximo,  $M_0$ , em zero kelvin, correspondendo a um paralelismo de todos os momentos individuais, como ilustrado nas Figuras 2.4(b) e 2.4(c).

Nos materiais denominados ferromagnéticos existe interação entre os momentos magnéticos atômicos, que os ordena direcionalmente resultando em um momento magnético total não nulo. P. Weiss (1907) foi o primeiro que formulou uma teoria fenomenológica para o ferromagnetismo. Weiss postulou a existência de um campo interno  $H_w$  proporcional à magnetização:

$$\vec{H}_w = \vec{H} + \lambda \vec{M} , \quad (2.21)$$

onde  $H$  é o campo magnético externo aplicado e a interação de cada momento magnético atômico com todos os outros vizinhos é dada por  $\lambda M$  que é o campo molecular (CM), com  $\lambda$  sendo uma constante característica de cada material e, na maioria dos casos, praticamente independente da temperatura. Na região abaixo de  $T_c$ , o efeito do CM é grande e a amostra encontra-se no estado ferromagnético, entretanto para temperaturas acima de  $T_c$ , a influência da energia térmica é superior à energia magnética e o material apresenta um comportamento paramagnético.

Podemos então usar a aproximação de altas temperaturas, substituir o campo magnético por um campo efetivo, ou seja:



$$M = \chi.H_w = \chi(H + \lambda M) = \frac{C(H + \lambda M)}{T} \quad (2.22)$$

Logo, com  $|\lambda M| \ll H$

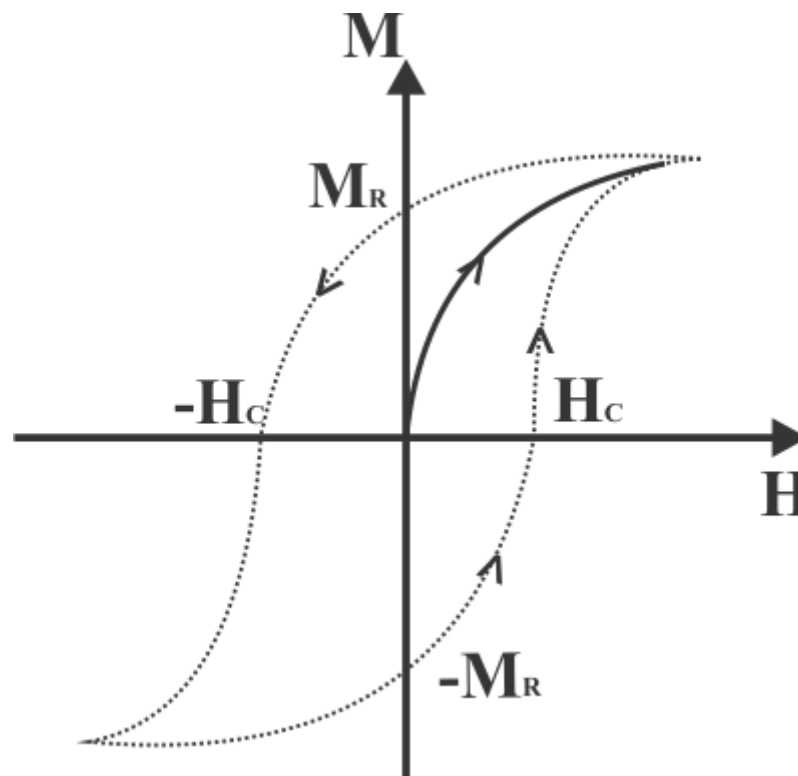
$$\chi = \frac{M}{H_w} = \frac{C}{T} \quad (2.23)$$

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_w}, \text{ com } \theta_w = \lambda C \quad (2.24)$$

que é a famosa *lei de Curie-Weiss*, que já foi citada anteriormente. Uma forma de obtermos a temperatura de Curie-Weiss é fazendo-se o gráfico de  $1/\chi$  versus  $T$  (Ver figura 2.4-c). Extrapolando-se a região da curva que tem comportamento linear, podemos obter algumas informações acerca dos mecanismos magnéticos ajustando esta região com a lei de Curie-Weiss, em que  $T_c$  é determinado pela interseção com o eixo das temperaturas.

Apesar da existência de uma magnetização espontânea abaixo de  $T_c$ , uma parte dos materiais ferromagnéticos não possui necessariamente magnetização espontânea, isto é, alguns podem apresentar magnetização nula. Este tipo de material é denominado de desmagnetizado. Isto resulta do fato que o material é dividido em pequenas regiões que são chamadas de domínios magnéticos, em que todos os momentos magnéticos estão alinhados dando um momento magnético total como um todo ao domínio, mas fazendo a soma total sobre todos os domínios fica próximo de zero. Portanto, sobre a aplicação de um campo, a distribuição de domínios é modificada, proporcionando um aumento da curva de magnetização, como mostrado na linha fechada na figura 2.5, e chamada de *curva de magnetização inicial*: se aplicarmos um campo de forma contínua em um material desmagnetizado, a magnetização tende a saturar, esta magnetização é denominada de magnetização de saturação ( $\vec{M}_s$ ), em que corresponde ao alinhamento total dos momentos existentes no composto. Se diminuirmos gradativamente o campo aplicado, observamos um decréscimo lento e contínuo da magnetização até um valor remanescente, denominado de magnetização remanente ( $\vec{M}_r$ ), onde o composto permanece magnetizado mesmo a campo nulo, isto é,  $\vec{H} = 0$ . Para que a magnetização

tenda a zero, é necessário aplicarmos um campo negativo, denominado de campo coercivo ( $\vec{H}_c$ ), o qual indica o valor do campo magnético que deve ser aplicado para que a magnetização seja reduzida a zero. Com o aumento contínuo do campo no sentido negativo, o material apresenta uma magnetização de polaridade oposta até atingir novamente a saturação. A redução de  $\vec{H}$  a zero deixa novamente uma magnetização residual ( $-\vec{M}_r$ ), e novamente para reduzir  $\vec{M}$  a zero, faz necessário à aplicação de um campo coercivo no sentido positivo. O material fica novamente saturado, com a polaridade inicial, ou seja, se aplicarmos um campo continuamente variando entre dois valores extremos de  $\pm H_0$ , o processo de magnetização não será reversível, e este fenômeno é descrito pelo ciclo de histerese magnética [19](fig. 2.5).



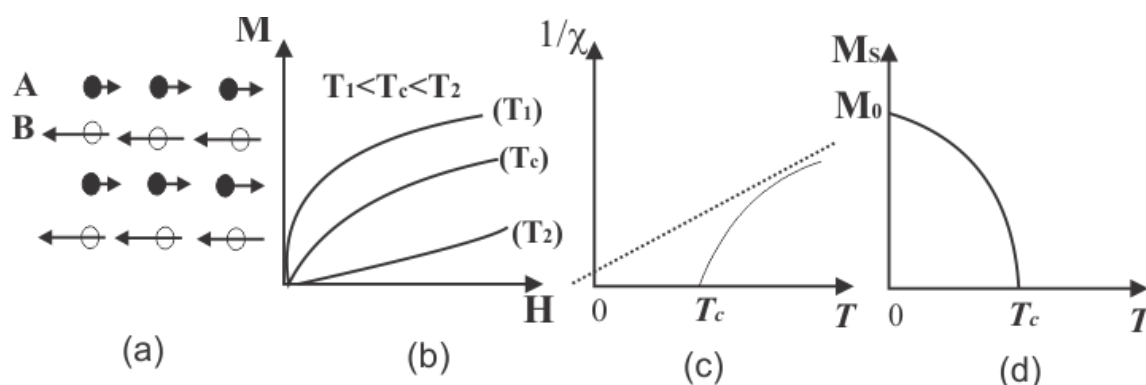
**Figura 2.5:** Curva de magnetização de um material desmagnetizado ou curva de magnetização inicial (linha fechada). Ciclo de histerese magnética (linha pontilhada).

Em suma, a intensa magnetização, e a curva de magnetização tal como o ciclo de histereses magnéticas são características de materiais ferromagnéticos.

### 2.2.5. Ferrimagnetismo

As substâncias ferrimagnéticas exibem uma substancial magnetização espontânea em temperatura ambiente, tal como materiais ferromagnéticos, este fato o torna de suma importância para a indústria [16]. Assim como um bom ferromagnético, as substâncias ferrimagnéticas possuem domínios de auto saturação, curva de histerese magnética e magnetização de saturação, porém esta  $M_s$  é baixa em comparação com a dos materiais ferromagnéticos.

Por outro lado, materiais ferrimagnéticos são interpretados, microscopicamente como antiferromagnéticos, mas a magnetização presente nas duas subredes não são a mesma, por tanto as suas componentes não se anulam, conforme ilustrado na Figura 2.6(a). Como resultado, próximo a uma temperatura crítica  $T_c$ , também chamada de temperatura de Curie, a magnetização espontânea da amostra se dissipa, e as propriedades macroscópicas de um ferrimagneto abaixo de  $T_c$ , são tais como as dos ferromagnéticos, e acima desta temperatura crítica, os compostos tornam-se paramagnéticos, este resultado é mostrado nas Figuras 2.6(b) e 2.6(d).



**Figura 2.6:** Ferrimagnetismo: (a) Rede de spins – (b) Curvas de magnetização

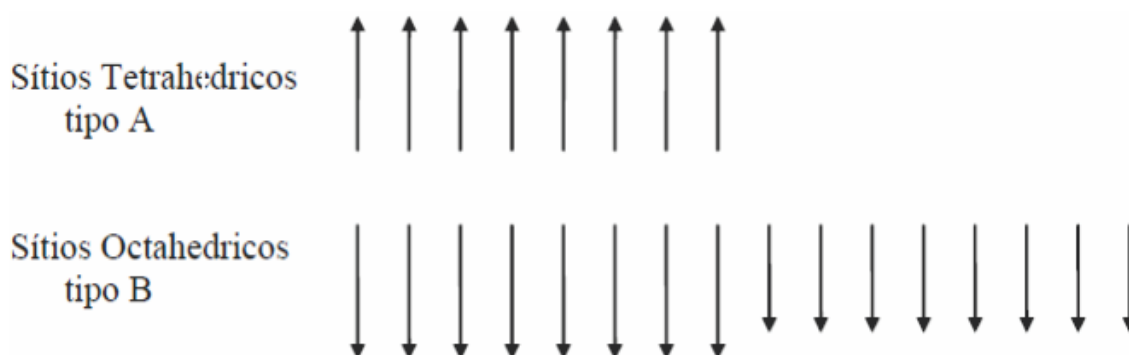
(c) Variação térmica do  $1/\chi$  – (d) Variação térmica da magnetização espontânea.

A magnetização dos ferrimagnéticos pode exibir variações térmicas bem mais complexas que a da figura 2.6(d). Em particular estes podem cancelar a temperatura de compensação ( $T_{comp}$ ) da substância, que é menor que  $T_c$ , devido à compensação de ambas as subredes.

Além disto, na aproximação para altas temperaturas a forma da variação da curva do  $1/\chi(T)$  geralmente atravessa o eixo das temperaturas em uma região de valores negativos, como observamos na Figura 2.6(c), um caso oposto ao das substâncias

ferromagnéticas, a temperatura de Curie-Weiss negativa representa que o material é antiferromagnética. As substâncias ferrimagnéticas mais estudadas são certos óxidos duplos de ferro e outros metais de transição, chamadas *ferritas*.

As ferritas geralmente apresentam uma estrutura do tipo Spinel cúbica com 8 sítios do tipo A (tetraédricos) e 16 sítios tipo B (octaédricos), e as interações entre os íons situados nestes sítios  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  e  $J_{AB} < 0$  (AF). Mas como  $J_{AB} \gg (J_{AA} \text{ e } J_{BB})$  todos os momentos dos sítios A são paralelos assim como os dos sítios B, mas antiparalelos entre os dois diferentes sítios, onde vemos ao esquema desta estrutura na Figura 2.7 [20] .



**Figura 2.7:** Disposição dos momentos magnéticos no ordenamento ferrimagnético usando um modelo vetorial.

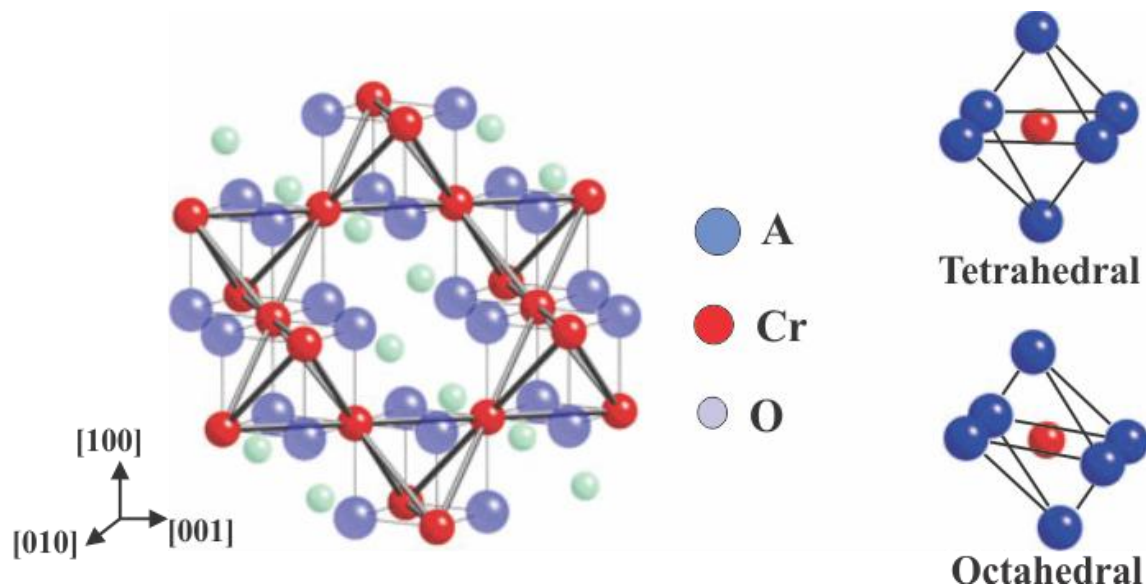
### 2.3. Espinélios

A fórmula dos espinélios pode ser expressa em termos de cela unitária como  $X_8Y_{16}O_{32}$ , onde os cátions podem estar em posições tetraédricas (X) ou octaédricas (Y). Dois tipos de estrutura são reconhecíveis. Nos espinélios de estrutura **normal**, oito átomos do tipo X ocupam as oito posições tetraédricas e os átomos do tipo Y ocupam os 16 sítios octaedros, sendo representados pela fórmula  $X_8Y_{16}O_{32}$ . Nos espinélios de estrutura **invertida**, oito átomos do tipo Y ocupam os oito sítios tetraédricos, gerando uma fórmula do tipo  $Y(YX)O_4$  [21], as cromitas estudadas neste trabalho são espinélios de estrutura normal, esta estrutura é ilustrada na Figura 2.8.

As estruturas espinelas ou espinélios, são as que possuem fórmula química  $AB_2X_4$  ( $X=O, S, Se$ ), e uma das mais frequentemente pesquisadas entre uma ampla variedade de categorias estruturais em óxidos complexos de metais de transição e calcogênios. Os espinélios fornecem uma longa e surpreendente variedade de fenômenos físicos, incluindo ferromagnetismo, ferrimagnetismo, e efeitos Jahn-Teller

[1]. No magnetismo frustrado há compostos que apresentam estas propriedades apenas por conta da geometria da estrutura espinélio.

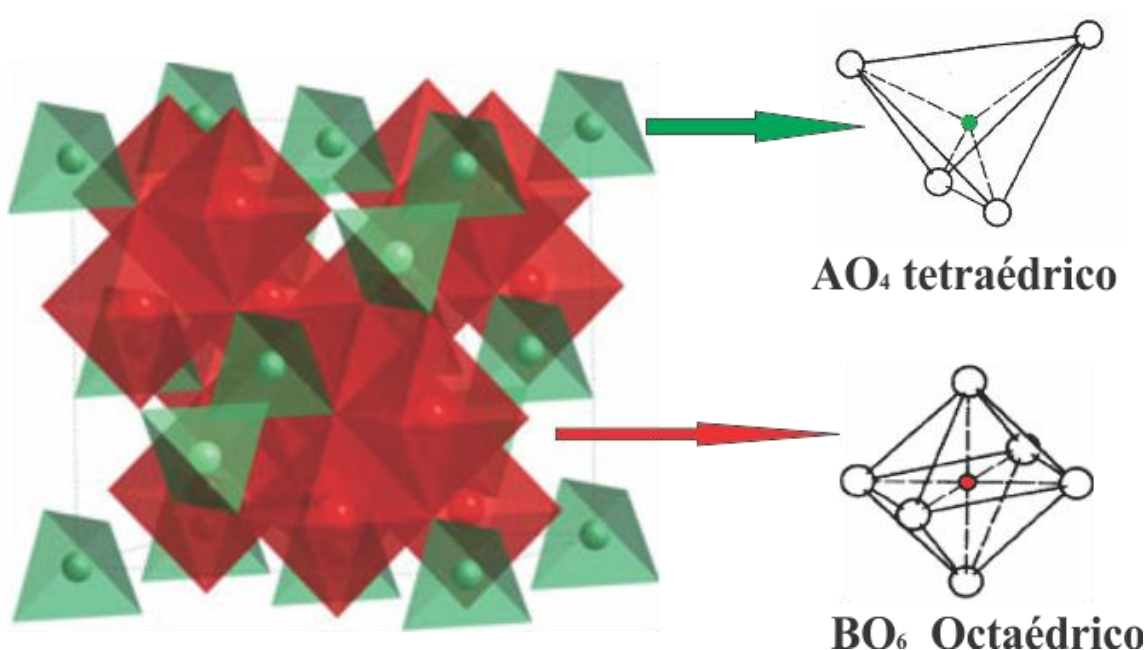
As propriedades físicas desses compostos com estrutura espinélio, de uma forma geral dependem da distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos (A) e os sítios octaédricos (B), além das interações de supertroca via ânions ( $X = O, S, Se$ ) [20].



**Figura 2.8:** Estrutura de espinélio normal de  $ACr_2O_4$ . As esferas roxas representam os átomos de O, as vermelhas os átomos de Cr e as azuis os átomos de A. Os átomos de Cr ocupam sítios de simetria octaédrica enquanto que os de A, simetria tetraédrica. (adaptado [22]).

A estrutura espinélio, mostrada na Figura 2.9, consiste basicamente de dois sítios, uma tetraédrica ( $AO_4$ ) e outra octaédrica ( $BO_6$ ) [23]. Os  $BO_6$  octaédricos são conectados por seus cantos que dá início a uma cadeia de bordas compartilhadas ao longo das direções  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[101]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[011]$ , e  $[01\bar{1}]$ . O íon A está localizado em espaços vagos e são condicionados na estrutura tetraédrica pelos íons de oxigênio, formando uma célula  $AO_4$ .

## Espinélio $AB_2O_4$



**Figura 2.9:** Estrutura espinélio, enfatizando as duas estruturas básicas. Modificado de (WELLS, 1984).

Cromitas espinelas ( $ACr_2X_4$ ) são estudadas há mais de 40 anos, por envolverem uma gama enorme de interações magnéticas [1]. Em função da constante de rede, ou equivalentemente como uma função da Cr-Cr separação, estes compostos são caracterizados por temperaturas Curie-Weiss ( $C_w$ ) que variam de -400 à 200K, em baixas temperaturas, revelam ora antiferromagnetismos complexos ou ferromagnetismo. As espinelas de óxidos de cromo têm ordenamento antiferromagnético (AFM) com uma temperatura de transição da ordem de 10 K, não obstante do fato das interações de troca, deduzidas a partir da temperatura de Curie  $C_w$  paramagnética (PM), são uma ordem de magnitude maior. Isto pode ser explicado pelo fato de que os spins no Cr estão em uma estrutura pirocloro, que apresenta uma frustração geométrica relativamente forte. Poucos espinélios possuem ordem ferromagnética (FM) a temperaturas da ordem de 100K. Os diferentes estados fundamentais em função de constantes de rede são controlados pelas interações de troca: por conta da pequena separação entre Cr-Cr uma forte interação de troca direta AFM é dominante. Com o aumento da separação Cr-X-Cr formando um ângulo de  $90^\circ$  a interação de troca FM torna-se significativa. Provavelmente para outros espaçamentos da rede Cr-X-A-X-Cr uma interação de super-troca (ST) bem complexa esta presente. Está super-troca AFM é fraca, sendo observada apenas na ordem de 1K, mas ganha importância devido a alta multiplicidade [1].

Na estrutura espinélio, os íons de Cr estão localizados nos sítios B, em uma estrutura octaédrica em um estado  $3d^3$ . Sob a ação de um campo cristalino octaédrico o nível  $d$  é dividido em um tripleto  $t_{2g}$ , cada orbital ocupado por um elétron, e um dubleto  $e_g$  excitado, que fica vazio. O material *bulk* resultante é um isolante de Mott com  $S=3/2$ , com uma distribuição de carga quase esférica e acoplamento spin-órbita insignificante. Um fator de importância esperado e que nesses compostos os efeitos orbitais são satisfeitos, é que os efeitos carga são nulos. A frustração geométrica da rede pirocloro é devido às competições magnéticas de troca [24] são responsáveis pelo surgimento de estados fundamentais magnéticos complexos [25], por forte metamagnetismo [26] [27], e até mesmo comportamento multiferróicos [28] [29]. A complexidade dos estados fundamentais torna-se ainda mais manifestada com o acoplamento não convencional dos momentos relacionados apenas aos spins do cromo na rede. A maioria dos óxidos espinélio, é encontrada em uma simetria cúbica em altas temperaturas (grupo espacial  $Fd3m$ ) [20].

Na tabela 2.1 é exprimido as constantes de rede  $a_0(\text{\AA})$ , a coordenada fracional  $x$ , momento efetivo  $\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$ , a temperatura  $\Theta_{\text{cw}}$  (K), temperatura de ordenamento magnético  $T_m$  (K) e parâmetro de frustração magnética  $f=[\Theta_{\text{cw}}]/T_m$ . Estes valores são reportados de [24] [26] [29].

**Tabela 2.1:** Tabela resumando valores relativos às propriedades estruturais e magnéticas de várias cromitas espinélio.

<i>Composto</i>		$a_0$	$x$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	$\Theta_{\text{CW}}(\text{K})$	$T_m(\text{K})$	$f$
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZCO	8.317(2)	0.265	3.85	-398	12.5	32
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MCO	8.319(3)	0.261	3.71	-346	12.7	27
CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CCO	8.596(2)	0.265	4.03	-71	8.2	8.7
HgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HCO	8.658(1)	0.229	3.72	-32	5.8	5.5
ZnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	ZCS	9.983(2)	0.258	3.86	7.9	15; 8	0.5
ZnCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	ZCSe	10.498(2)	0.260	4.04	90	21	4.3
HgCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	HCS	10.256(1)	0.267	3.90	140	22	6.4
CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	CCS	10.247(2)	0.263	3.88	155	84.5	1.8
CdCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	CCSe	10.740(3)	0.264	3.82	184	130	1.4
HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	HCSe	10.737(3)	0.264	3.89	200	106	1.9

Estes dados demonstram que o spin do cromo nos óxidos apresenta uma forte frustração geométrica quando comparado com seus análogos sulfatos e selenitas. Em todos os

compostos da tabela 2.1, os momentos efetivos são próximos do valor esperado do íon  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S=3/2$ , produzindo um momento de  $3.87\mu_B$ ), o que demonstra a ausência do acoplamento spin-orbita.

## **2.4. Efeitos de frustração magnética (EFM) –**

Magnetismo frustrados está se tornando atualmente um campo de pesquisa extremamente ativo [30]. Competição de interação, ou frustrações, é comum em sistemas de frustração com graus de liberdade. A frustração é devido ao fato de cada uma das interações em competição tendem a favorecer a sua própria característica de correlação espacial. Um sistema é considerado frustrado quando não consegue minimizar a energia clássica total, minimizando a interação energética entre cada par das interações de grau de liberdade. Neste fenômeno, os sítios magnéticos são sujeitos a uma competição de troca que não pode ser satisfeita por uma simples ordenação colinear [31].

A razão central pelo interesse no magnetismo geometricamente frustrado é o fato que as substâncias com estas características comportam a possibilidade de escapar da ordem Néel, por conta das competições de troca nas subredes [10]. Sistemas frustrados têm uma tendência de ter a maior parte dos modos com baixa frequência, o que significa que ambas as excitações são eficientes na redução do momento ordenado.

O conceito de frustração magnética pode ser usado em diferentes contextos, sendo assim, para um melhor entendimento dividimos as frustrações magnéticas em duas classes: Vidro de spin e os magnéticos frustrados geometricamente [32].

### **2.4.1. Vidro de spin**

O comportamento de vidro de spin é caracterizado teoricamente como um sistema que apresenta alto grau de desordem e frustração [33]. Na grande maioria dos vidros de spin, em condições microscópicas de desordem, frustração do sítio e repassada de átomo para átomo, com isto, o processo de desordem da rede transmite a frustração [33].

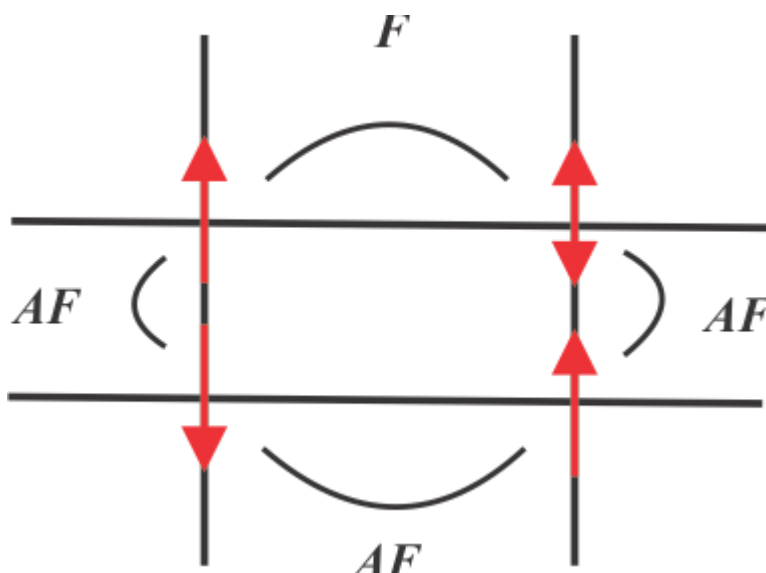
Vidros de Spin podem ser definidos como sistemas magnéticos em que há conflito nas interações entre seus momentos magnéticos constituintes, por esse fato não



apresentam interações de longo alcance convencional como nos ordenamentos ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM) [34].

O comportamento vidro de spin é caracterizado por desordem dos momentos magnéticos, frustração da interação de troca, congelamento aleatório em uma temperatura crítica  $T_f$ , tal temperatura é denominada de temperatura de congelamento, também conhecida como temperatura spin glasses ou vidro spin, estado metaestável abaixo de  $T_f$ , neste estado os elétrons do composto temporizam um tempo maior para transitar do estado em que se encontram para um estado de energia menor e são altamente irreversíveis [35].

A frustração em um vidro de spin ocorre através da interação do tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), entre os átomos. A interação RKKY ocorre sempre em metais que apresentam átomos com momentos magnéticos bem localizados. Estes polarizam os elétrons do gás de elétrons quando próximos a eles, transportando a "informação" a outro átomo magnético, esta interação resultante é de longo alcance e tem um valor oscilante, de modo que se pode ter dependendo da distância entre os vizinhos, interações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas [20]. As interações típicas A – A são em ambos ao acaso possuindo interações de competição, as quais conduzem a frustração, conforme ilustrado na Figura 2.10.

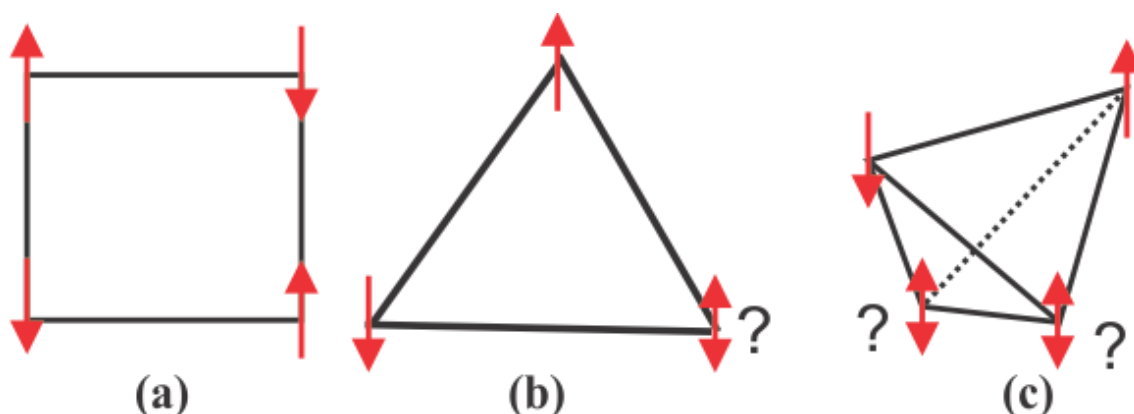


**Figura 2.10** – Comportamento vidro de spin.

O comportamento vidro de spin pode ser identificado experimentalmente por diversas características tais como: abaixo da temperatura de congelamento ( $T_f$ ), as medidas de magnetização e susceptibilidade dc ( $\chi_{dc}$ ) feitas no modo resfriamento a campo zero (ZFC) apresentam menores intensidades medidas com relação às mesmas medidas no modo resfriamento com campo aplicado (FC), sendo que  $T_f$  se apresenta exatamente onde observamos esta diferença [36] [37], já a susceptibilidade ac ( $\chi_{ac}$ ) submetida à baixa frequência e campo exibe um pico agudo em  $T_f$ , que vai se arredondando com o aumento do campo [38]. Outra característica peculiar observada e a susceptibilidade dc ( $\chi_{dc}$ ) começam a se desviar da Lei de Curie-Weiss, na fase paramagnética, em temperatura acima de  $T_f$ , já abaixo de  $T_f$ , são observados efeitos de histerese e remanência magnética que decai lentamente com o tempo, além disto, não se nota espalhamento magnético Bragg, característico da ordem de longo alcance.

### 2.4.2. Frustração geométrica

O estudo de materiais geometricamente frustrados é um assunto de muitas pesquisas na física da matéria condensada, porque o conceito de frustração das interações desempenha um papel importante para a compreensão da física de baixas temperaturas [39]. A frustração geométrica ocorre quando o material apresenta arranjos de spins em uma rede de tal forma que as interações entre estes não sejam contrabalançadas ao mesmo tempo. Conforme ilustrado na Figura 2.11(b) e (c), isto impede que o material desenvolva uma ordem magnética de longo alcance.



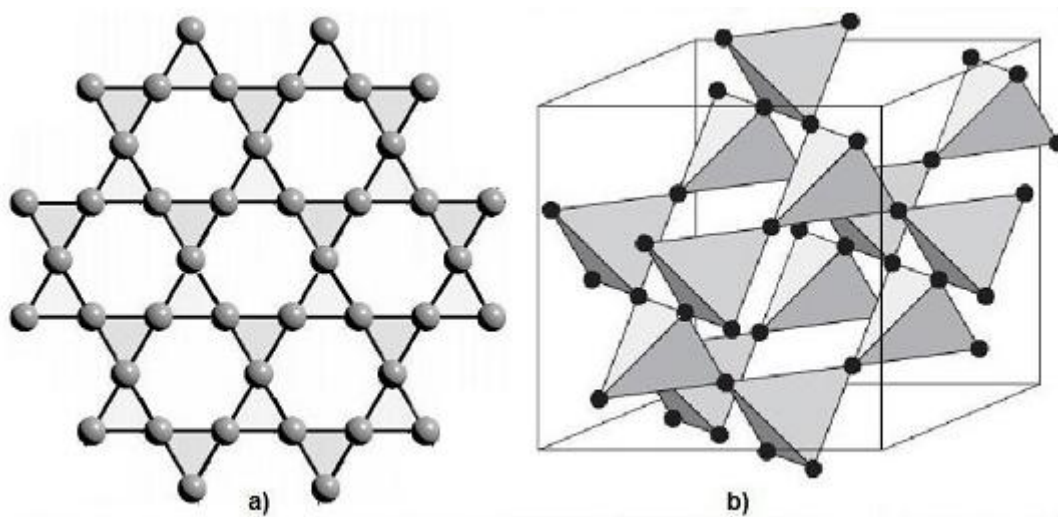
**Figura 2.11.:** Frustração ocorrendo entre spins em um sistema desordenado geometricamente.

Para sólidos que possuem como base a geometria triangular da rede magnética, a ordem magnética é geralmente suprimida para temperaturas menores a que é esperado

por conta das interações com os vizinhos mais próximos. O desvio de simetria de redes triangulares nos materiais desempenha um importante papel em interações entre os spins vizinhos de segunda ordem ou de ordem superior. Há diversas perspectivas teóricas, descrevendo as propriedades de materiais geometricamente frustrados e sua compreensão, das quais alguns modelos teóricos serão discutidos em seguida.

### 2.4.3. Modelos

Os modelos são interessantes no sentido de estender alguns fatores presentes nos sistemas geometricamente frustrados. Para um breve entendimento consideraremos um simples sistema de dois triângulos de cantos compartilhados para uma rede periódica. De forma geral podemos considerar redes sem bipartições construídas de arranjos de clusters (pequenas regiões ou aglomerados) frustrados, com momento magnético local em cada um dos vértices de cada cluster e interações de troca de igual força entre todos os momentos em cada cluster [40] [41]. Um importante exemplo em duas dimensões é a rede Kagomé, formada de triângulo de cantos compartilhados (fig. 2.12-a), de forma análoga em três dimensões temos uma rede pirocloro, construída de tetraedros de cantos compartilhados (fig. 2.12-b), esta será bastante discutida mais adiante.



**Figura 2.12:** (a) Rede Kagomé; (b) Rede pirocloro.

O Hamiltoniano para este modelo, é escrito em termos de uma energia de troca  $J$  e o operador de spin  $S_i$  nos sítios  $i$ , possuindo esta forma

De forma que

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j = \frac{J}{2} \sum_{\alpha} |L_{\alpha}|^2 + c \quad (2.25)$$

sendo  $c$  uma constante e

$$L_{\alpha} = \sum_{i \in \alpha} S_i. \quad (2.26)$$

Temos que o primeiro somatório funciona integrando os pares vizinhos dos sítios  $ij$ , enquanto a segunda somatória atua sobre os clusters  $\alpha$ . Para confirmarmos a validade da segunda expressão reescrevendo o hamiltoniano  $H$  em termos de um spin total  $L_{\alpha}$  de cada cluster  $\alpha$ , isto se faz necessário para notar que a expansão de  $|L_{\alpha}|^2$  gera os termos necessários fora da diagonal  $S_i \cdot S_j$ , juntos com os termos da diagonal  $S_i^2$  que contribui para a constante  $c$ , assim os operadores  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$  associados com dois clusters  $\alpha$  e  $\beta$  que compartilham um sítio não são independentes [10].

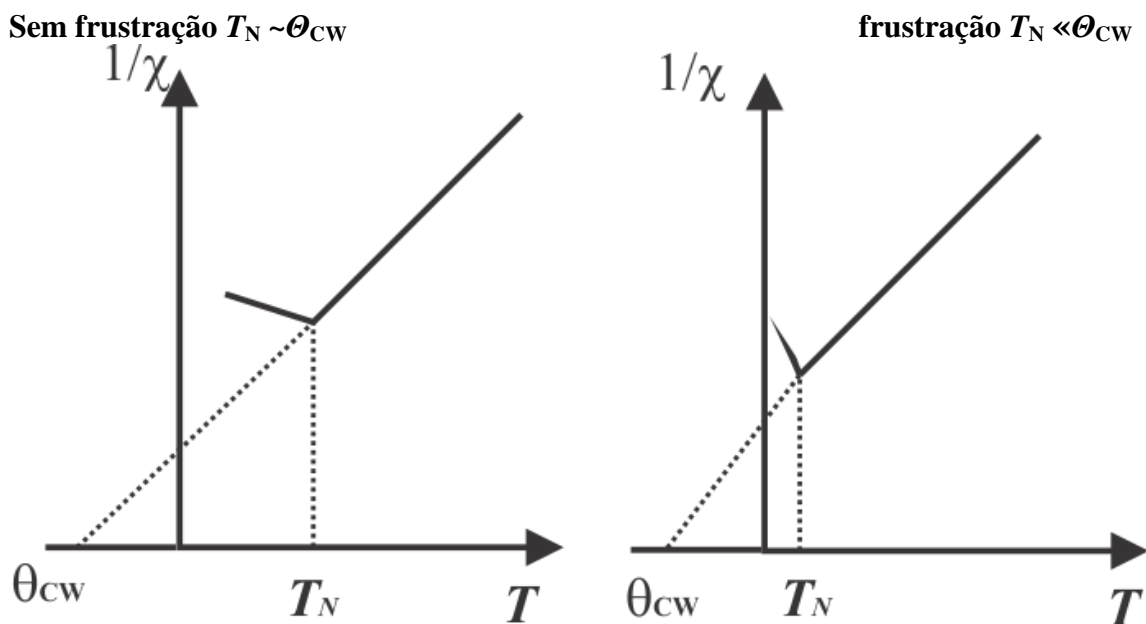
As frustrações de clusters são geralmente simples, e estes ocupam os centros dos sítios de uma segunda rede, chamada de rede *simplex*. Os spins neste modelo estão localizados em um ponto médio que liga aos vizinhos mais próximos associados à rede *simplex*. Para os magnetos em uma Kagomé a rede *simplex* é uma rede farvo de mel (*honeycomb*), e para os magnetos em uma pirocloro a *simplex* é uma rede diamante (*diamond*).

Portanto o Hamiltoniano da equação (2.25) fornece uma base completa para a compreensão de propriedades de uma vasta cadeia de materiais magnéticos geometricamente frustrados, adicionando varias contribuições físicas a diversos modelos importantes. Estes incluem anisotropia de íon único [42], e com mais vizinho interagindo (interação de troca) [43] [44], interações dipolares [45] [46], interações Dzyaloshinskii–Moriya [47], acoplamento magnetoelástico [48], diluição de sítios [49] [50] e aleatoriedade de troca [51]. Em muitos casos, as escalas de energia associadas são pequenas. Eles definem uma escala de temperatura muito menor do que a interação de troca entre primeiros vizinhos, abaixo do qual eles podem induzir a ordem magnética ou congelamento de spin, mas eles podem ser desconsiderados em temperaturas mais altas. Podemos omitir todas essas perturbações e restringir nossa discussão para modelos com apenas troca entre primeiros vizinhos.

### 2.4.4. Alguns fatores experimentais

Em sistemas reais, a principal característica que permite identificar frustração magnética é a observação do ordenamento a temperaturas muito menores do que a temperatura de Curie-Weiss,  $\Theta$ . Assim, é comum definir-se como parâmetro de frustração a razão entre a  $\Theta$  e a  $T_c$  (ou  $T_N$ ) do material,  $f = |\Theta_{CW}|/T_c$ . A teoria de campo médio para duas subredes AFM fornece justamente  $f=1$ . Aumentando o número de subredes podemos aumentar o valor de  $f$  [52].

Uma propriedade relevante dos sistemas magnéticos geometricamente frustrados é a indiscutível dependência da temperatura  $T$  com a susceptibilidade magnética  $\chi$ . Por conveniência pela curva de  $\chi^{-1}$  versus  $T$ , em que para temperaturas elevadas (acima de  $T_c$ ) apresenta comportamento de forma linear, com isto o inverso da susceptibilidade é proporcional à subtração da temperatura pela constante de Curie-Weiss. Ordenamento ou congelamento de spin pode aparecer abaixo da temperatura  $T_C$  ou  $T_N$ , mas um grande valor para a razão  $f = |\Theta_{CW}|/T_c$  é um sinal de frustração [32].



**Figura 2.13.:** Comportamento de um antiferromagnético frustrado geometricamente. À esquerda: esboço de uma curva de  $\chi^{-1}$  vs  $T$  para um AFM sem frustração. À direita: para o AFM frustrado.

Alguns materiais que apresentam este comportamento são citados na tabela abaixo:

**Tabela 2.2:** Alguns materiais antiferromagnéticos frustrados geometricamente

<b>Material</b>	<b><math> \Theta_{\text{CW}} </math></b>	<b><math>T_c</math></b>	<b>Referência</b>
<b><math>\text{SrGa}_3\text{Cr}_9\text{O}_{19}</math></b>	515 K	4 K	[53]
<b><math>(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6</math></b>	700 K	14 K	[55]
<b><math>\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7</math></b>	200 K	22 K	[56]

# CAPÍTULO 3

## TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas para caracterizar os compostos estudados.

### 3.1. O Método de Coprecipitação

O termo co-precipitação é utilizado para denominar o método de preparação de precursores, no qual uma solução que contém uma mistura de cátions é condicionada, de modo a precipitarem juntas [57]. Neste método inicialmente ocorre à formação de hidróxidos ou oxihidróxidos dos metais, onde nesta fase forma-se partículas coloidais sólidas pela co-precipitação dos cátions metálicos no meio alcalino [58].

O processo de síntese de nanopartículas por co-precipitação pode resultar em nanopartículas com um largo espectro de tamanho de 5 a 180 nm [59] [60] [61]. O processo é bastante simples e consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação com o auxílio de hidróxido [62]. O precipitado resultante é então lavado para remover os íons indesejados, filtrado e seco em estufa ou forno.

Este método apresenta varias vantagens [62] [63], tais como:

- Homogeneidade química;
- Temperatura de reação e sinterização baixas, em sua maioria;
- Os equipamentos utilizados na técnica são de baixo custo;

- Pós com boa reatividade, secos e fáceis de manusear;
- Uniformes e com baixos índices de aglomeração.
- Fornece partículas nanométricas, em uma vasta faixa de tamanhos (5 a 180 nm).

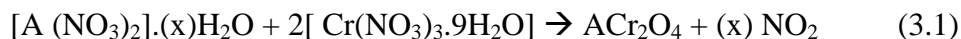
Para a obtenção das cromitas utilizadas nesse trabalho foi usado este método, que é discutido com mais detalhes na parte experimental logo em seguida.

### 3.1.1. Preparação das amostras

Nitrato de Cromo -  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (97%, SD Vetec Brasil), Nitrato de Cobre -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (98%, SD Syten Brasil), Nitrato de Níquel -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, SD Vetec Brasil), Nitrato de Zinco -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%, SD Vetec Brasil), Nitrato de Manganês -  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  (99%, SD Vetec Brasil) e NaOH (99.99%, SD Vetec Brasil). Todos apresentando um elevado grau de pureza, sendo assim utilizados como sais de partida.

### Experimental

As cromitas  $\text{ACr}_2\text{O}_4$  (A=Cu, Ni, Zn e Mn) foram preparadas pelo método de coprecipitação, cujas quantidades estequiométricas, foram calculadas conforme a equação 3.1.



Neste processo, quantidades estequiométricas dos sais de partidas foram pesadas em uma balança analítica de alta precisão Kern 410, no apêndice A é versado um pouco acerca dos valores destas quantidades, em seguida em um primeiro béquer, realizamos a combinação dos sais com 20 ml de água destilada. Subsequentemente põe-se o béquer no agitador magnético por um tempo de aproximadamente 10 minutos.

No segundo béquer coloca-se 0,800g de Hidróxido de Sódio (NaOH) com 20 ml de água destilada, em seguida colocamos a solução sobre agitação magnética de forma semelhante a descrita para o primeiro béquer.

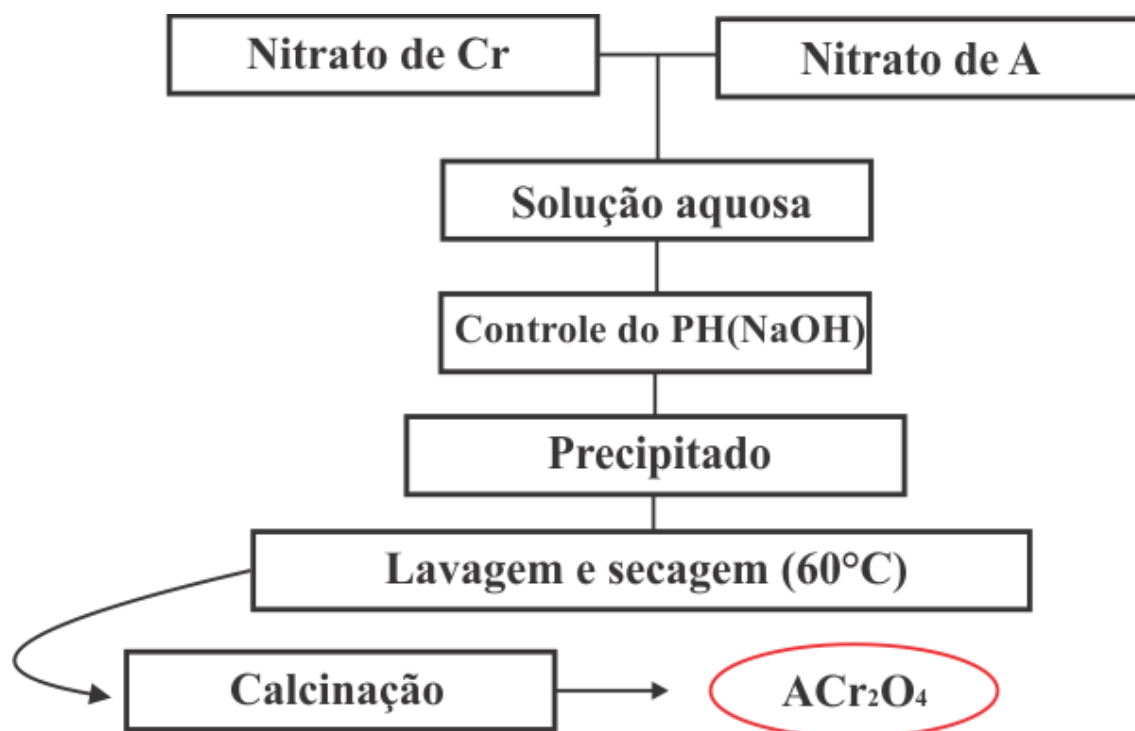
Com o auxílio de uma Pipeta, a solução contendo Hidróxido de Sódio foi inserida no primeiro béquer em passos de 1 ml, sempre mantendo as soluções em constante agitação magnética. A cada 1ml adicionado aguardou-se três minutos, para homogeneização da solução, em seguida o pH foi aferido com um auxílio de uma fita pH métrica é anotada em uma tabela.



Após atingir o pH em questão, no nosso caso 13, a solução com o precipitado é levada a um processo de centrifugação. A solução é distribuída em tubos na centrifuga com 4.000 revoluções por minutos (r.p.m.) por 90 segundos. Retiramos os tubos, e em seguida nos desfazemos do líquido sobrenadante restando apenas o precipitado. Para remoção de possíveis indesejáveis, o precipitado passa por um processo de lavagem, adicionamos água destilada e agitamos para homogeneizar e novamente levamos a centrífuga. Repetimos este processo de lavagem de três vezes.

Após o processo de lavagem, o precipitado é aquecido a 60°C numa estufa por 48 horas, até remover o excesso de água, secando completamente.

O pó do precursor foi então colocado para calcinação em cadinhos de alumina em um forno mufla de atmosfera aberta modelo Jung da High Technology Form Brasil. O precursor foi submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico (400°C, 600°C, 800°C, 1000°C e 1300°C) e de tempo, de permanência variando de 4h a 24 h, para um melhor controle do tamanho das nanoestruturas desejadas, assim como para obtermos fase única do precursor. A figura 3.1 mostra o fluxograma utilizado no processo de síntese das amostras de  $ACr_2O_4$  (A=Cu,Ni,Zn e Mn).



**Figura 3.1:** Esquema do processo de síntese.

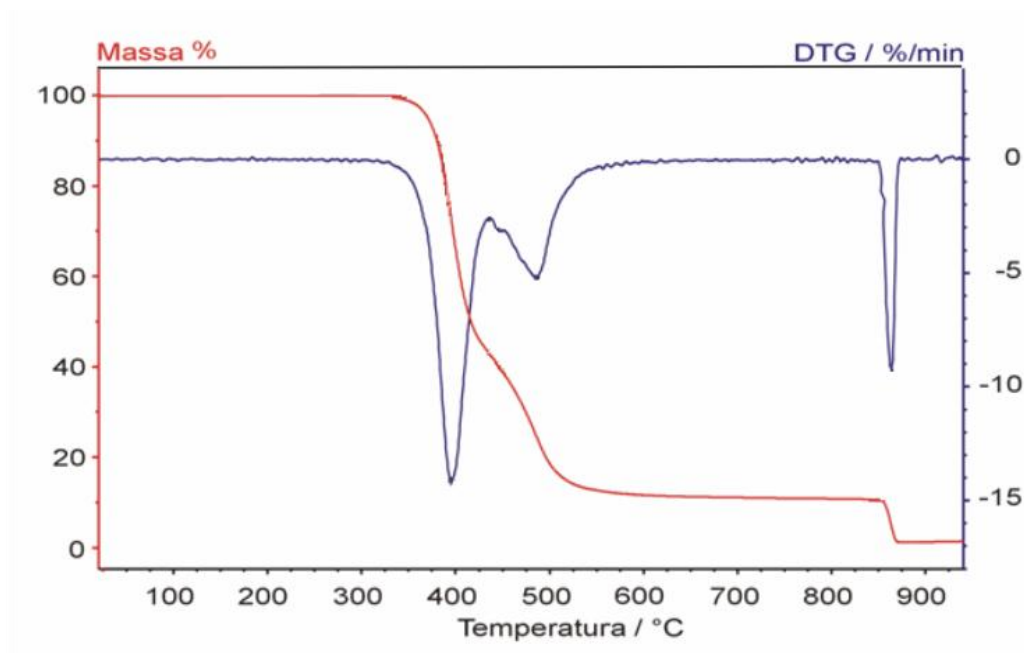
### 3.2. Análises térmicas

Análise térmica é um termo que engloba um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [64].

Para avaliar a estabilidade térmica, o material precursor das cromitas, foi submetido à análise Termogravimétrica (TGA) e Térmica Diferencial (DTA). O primeiro tipo de análise permite quantificar a perda de massa envolvida durante o aquecimento da mesma [65].

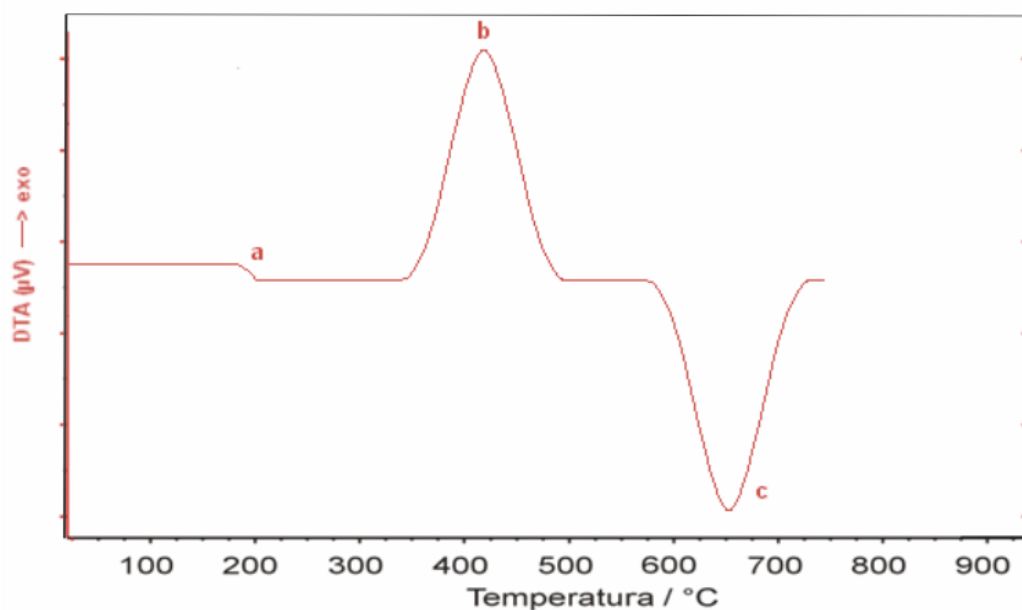
Já o segundo tipo de análise permite detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativos caracterizando-os como endotérmicos e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc.

Em geral as curvas TGA e sua derivada (DTG) são apresentadas como no gráfico apresentado na figura 3.2.



**Figura 3.2:** Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) [64].

Em geral a área sob o pico da DTA é proporcional ao calor envolvido no processo de formação do pico, com uma boa precisão. Na figura 3.3.são apresentados três exemplos de processos térmicos habitualmente observados.



**Figura 3.3:** Curva característica de uma análise térmica diferencial: (a) Variação da capacidade calorífica; (b) Reação exotérmica e (c) Reação endotérmica [64].

Todos os efeitos envolvidos nesses dois tipos de análise são características específicas de cada composto, e resultam da quebra e/ou da formação de diferentes ligações químicas e mudanças de estados, os quais conduzem à liberação de materiais voláteis [66]. No caso específico das cromitas deste trabalho, estas duas técnicas fornecem a quantidade de matéria orgânica perdida do material à medida que é variada a temperatura, ou o tempo.

### 3.3. Difração de raios X

Aproximadamente 95% de todos os materiais sólidos podem ser definidos como cristalinos. A interação dos raios X com as substâncias cristalinas (fase), resulta em um difratograma. O difratograma de raios X de uma substância pura é, como a impressão digital da substância. Hoje aproximadamente 50.000 compostos inorgânicos e 25.000 orgânicos, possuem padrão de difração bem definido e catalogado. O método de difração é assim geralmente usado para caracterização e identificação de fases policristalinas [67].

Na essência do fenômeno de difração de raios X, há três tipos de diferentes interações de faixa de energia relevante. Na primeira, os elétrons podem ser liberados a partir de uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos, internos a um tubo, o

qual pode conter gás inerte ou vácuo, este processo é denominado de fotoionizante. Assim a energia e o momento do elétron são transferidos por conta da entrada de radiação para o estado excitado, a fotoionização recai no grupo de processos de espalhamento inelástico. Um segundo tipo de interação de espalhamento que os feixes de raios X podem sofrer, é o denominado espalhamento Compton, que também é um processo em que a energia é transferida para o elétron, em que neste caso um átomo do material é liberado na forma de um fóton, resultando em uma vacância na camada que o mesmo estava. Finalmente a terceira interação, os raios X podem ser espalhados elasticamente por elétrons, pelo efeito denominado espalhamento Thomson. Neste último processo os elétrons oscilam com uma frequência dipolar, com o mesmo número de oscilações por minutos que a do feixe incidente, tornando-o uma fonte de radiação liberando energia na forma de um fóton de raios X (radiação característica). O comprimento de onda  $\lambda$  dos raios X é convertido para espalhamento Thomson ou o contrário dos dois espalhamentos inelásticos mencionados acima. Esta componente Thomson do espalhamento de raios X é a usada na investigação de estruturas por difração de raios X. As ondas de raios X têm comprimentos da ordem de  $10^{-10}$  m, que é da ordem do espaçamento interatômico típico dos cristais, o que permite o estudo das propriedades estruturais dos mesmos. A tabela 3.3 mostra as radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios X, destacando o Cu e Co, utilizados neste trabalho.

**Tabela 3.3:** Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios X

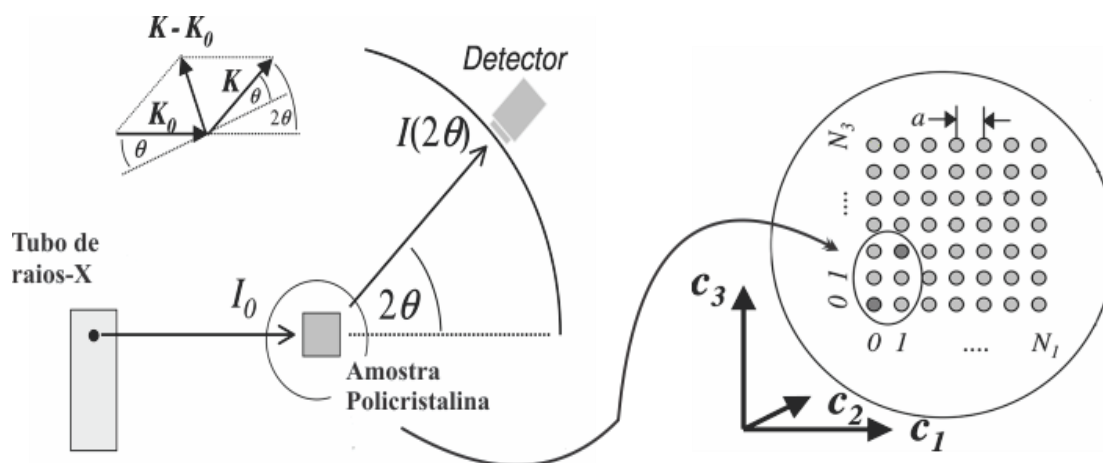
Elemento	$K\alpha_1$ (Å)	$K\beta_1$ (Å)
<b><u>Cu</u></b>	<b>1,54056</b>	<b>1,39221</b>
Mo	0,70930	0,63228
Cr	2,28970	2,08487
<b><u>Co</u></b>	<b>1,78896</b>	<b>1,62079</b>
W	0,20901	0,18437
Ni	1,65791	1,50013
Fe	1,93604	1,75661

A técnica é amplamente usada na identificação de materiais cristalinos desconhecidos como minerais, compostos inorgânicos, etc. A determinação da estrutura

de sólidos desconhecidos é fundamental para estudos na geologia, ciência dos materiais, engenharias e biologia, entre outros.

Quando se faz um experimento de difração de raios X, incide-se a radiação no material a ser estudado, varrendo uma série de ângulos de incidência da radiação e depois, analisa-se o espectro da radiação difratada pelo material. Se os raios X incidem sobre um átomo isolado de certo cristal, os elétrons deste átomo são excitados e vibram com a mesma frequência da radiação incidente, emitindo raios X em todas as direções. No entanto, se os átomos estiverem espaçados igualmente e a radiação tiver comprimento de onda da mesma ordem desse espaçamento, em certas direções ocorrerá interferência construtiva e em outras, destrutiva [18].

Na Figura 3.4 visualizamos de forma esquemática como ocorre o experimento, e a periodicidade cristalina de uma amostra arbitrária, onde o cristal é irradiado com raios X monocromáticos de comprimento de onda  $\lambda$ .



**Figura 3.4:** Fatores Básicos de um Experimento Típico de DRX.

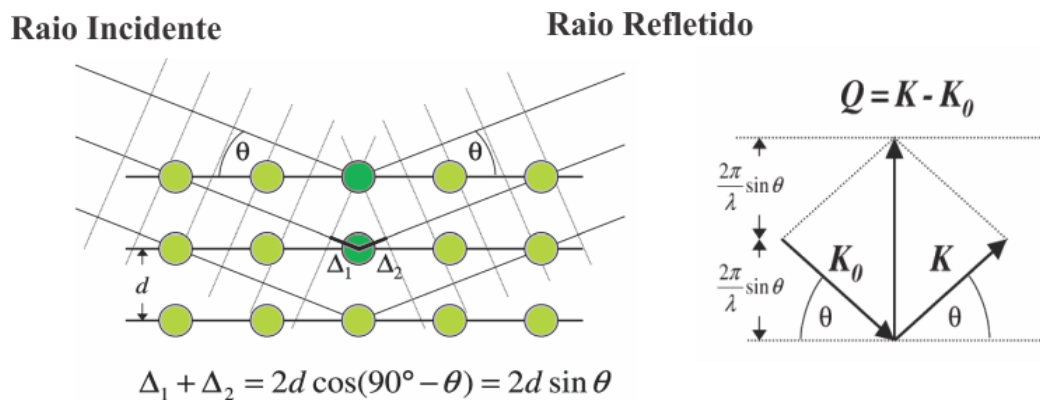
Max Von Laue, em 1912, descobriu que substâncias cristalinas atuam similarmente como grades de difração em três dimensões para comprimentos de onda na ordem de raios X, e que estas possuíam espaçamentos de planos na rede cristalina [68].

A interação dos raios incidentes na amostra produz uma interferência construtiva (e um raio difratado), considerando um feixe de raios X incidindo sobre uma substância com planos paralelos, separados por uma distância interplanar  $d$ . Se os raios incidem paralelamente, estes fazem um ângulo ( $\theta$ ) com os planos. Como um feixe refletido na camada mais interna vai percorrer uma distância maior ( $2d\sin\theta$ ), que o raio difratado na camada mais externa, é necessário que este esteja em fase. A diferença no comprimento do caminho percorrido pela onda deve ser então um número inteiro do comprimento de

onda ( $\lambda$ ) para que ela ainda continue em fase. A interferência construtiva da radiação pelos raios difratados pode ser descrito pela lei de Bragg [69], dada por:

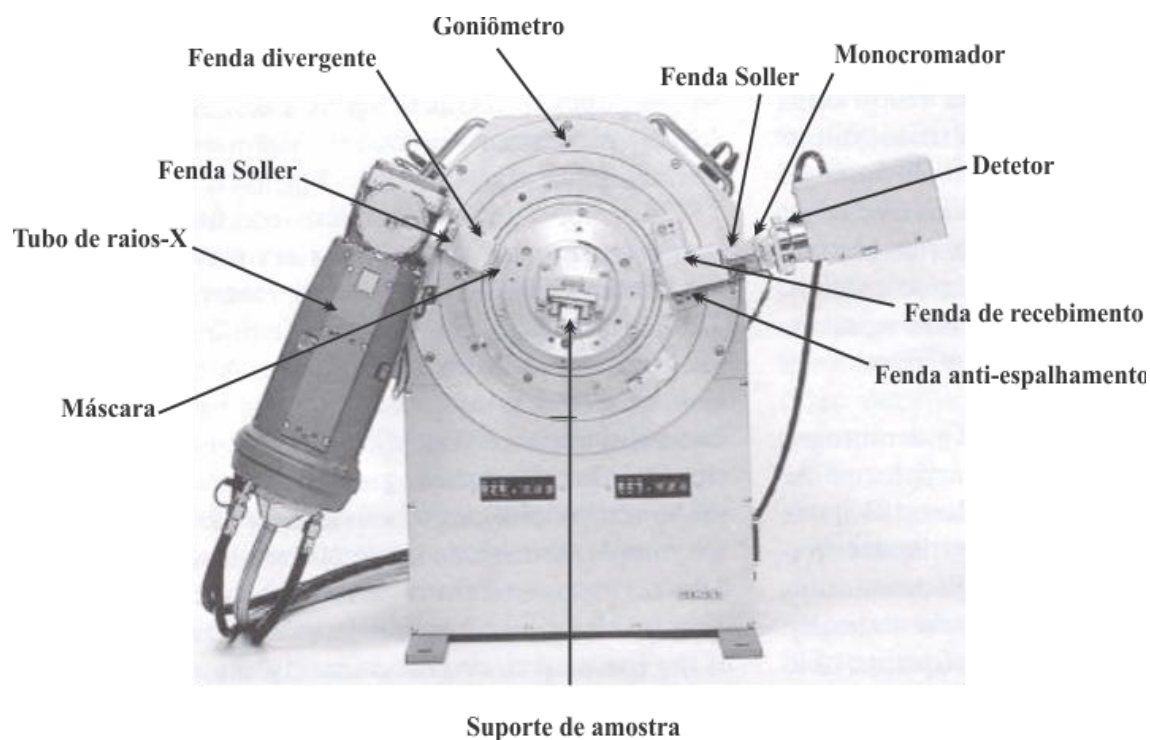
$$2d\sin(\theta) = n\lambda, \text{ com } (n=1, 2, 3...) \quad (3.1)$$

Em que  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo para o qual ocorre difração, também conhecido como ângulo de Bragg, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos, conforme ilustrado na figura 3.5.



**Figura 3.5:** Visualização da lei de Bragg.

Basicamente um difratômetro é constituído por um gerador de raios-X, um goniômetro, um porta amostra e um detector de radiação. O difratômetro utilizado neste trabalho é da marca *Rigaku*, as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, sendo que a radiação utilizada foi  $K_\alpha$  do cobre. O difratômetro, está configurado em uma geometria Bragg-Bretano, conforme a Figura 3.6. Os dados foram coletados no modo contínuo com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de varredura de  $0,5^\circ/\text{min}$  num range de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ .



**Figura 3.6:** Difratômetro convencional configurado numa geometria Bragg-Bretano

### 3.4. O Método Rietveld de Refinamento

O princípio do método de Rietveld é basicamente ajustar um padrão de difração de raios X a um modelo teórico estabelecido, objetivando extrair informações da estrutura cristalina e informações extensivas dos materiais.

Vários programas de refinamento Rietveld foram criados, com diversas versões diferentes. Dentre os mais conhecidos temos o DBWS, GSAS e o Fullprof [70]. Neste trabalho foi usado apenas o programa DBWSTools. 2.3.

O método de refinamento baseia-se na minimização pelo método dos mínimos quadrados residual,  $S_y$ , representado matematicamente por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.2)$$

Onde  $y_i$  é a intensidade observada para o  $i$ -ésimo ponto,  $y_{ci}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto e  $w_i = 1/y_i$ .

A intensidade de Bragg,  $I_k$ , com  $k$  o índice de Miller, é um dos fatores mais importantes do padrão de difração de raios X, visto que a intensidade é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura,  $|F_k|$ .

A intensidade  $y_{ci}$  de uma fase no padrão de difração é determinada pelo somatório do modelo estrutural  $|F_k|^2$  e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg mais a radiação de fundo:

$$Y_{ci} = \sum_t S_t \sum_k L_{k,t} |F_{k,t}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{k,t}) P_{k,t} A_t + y_{bi} \quad (3.3)$$

onde o índice  $t$  refere-se a quantidade de fases cristalinas existentes nas medidas,  $S$  é fator de escala,  $k$  representa os índices de Miller,  $L_k$  é uma função que inclui o fator de Lorentz de polarização e multiplicidade,  $P_k$  é a função de orientação preferencial,  $A$  é o fator de absorção,  $F_k$  é o fator de estrutura da  $k$ -ésima reflexão de Bragg,  $y_{bi}$  é a intensidade do background para o  $i$ -ésimo ponto e  $\phi$  é a função perfil da reflexão.

Do ponto de vista matemático, um fator de confiança usado durante o refinamento é o erro residual. Sua expressão é a seguinte:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i [y_i(obs) - y_i(cal)]^2}{\sum_i W_i [y_i(obs)]^2}} \quad (3.4)$$

Em que  $y_i(obs)$  e  $y_i(cal)$  são as intensidades observadas e calculadas para cada ponto, respectivamente, e  $W_i$  é o peso para cada média. Normalmente, bons resultados fornecem uma ordem de grandeza de  $R_{wp}$  situada entre 10 e 20% para refinamentos com raios X.

O índice de ajuste ou qualidade de refinamento é dado pela expressão:

$$S_{Gof} = \sqrt{\frac{\sum W_i (y_i - y_{ci})^2}{n - p}} \quad (3.5)$$

Na eq. (3.5)  $n$  é o número de intensidades observadas  $y_i$  utilizados, e  $p$  é o número de parâmetros refinados. Este é o fator de confiança mais utilizado denominado de *Goodness-of-fit*, o qual correlaciona os parâmetros estruturais e de perfil, e é determinando para cada substância analisada [71] [72]. O fator deve ser igual a 1,0 em



um refinamento perfeito, sendo que na prática valores em torno de 5,0 podem caracteriza um refinamento otimizado [71] [73].

O cálculo do tamanho (D) das partículas, foi obtido usando a equação de Scherrer, após a correção do alargamento instrumental dos picos com a amostra padrão de LaB6 [74], onde a forma da equação é mostrada abaixo

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.6)$$

Com k sendo o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca, este tem valor igual a um(para partículas com forma aproximadamente esférica),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\beta$  é a largura do pico á meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido para a largura instrumental usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_e^2 - \beta_p^2} \quad (3.7)$$

Em que  $\beta_e$  é a largura experimental e  $\beta_p$  é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão de LaB<sub>6</sub>, como já comentado.

O refinamento de um bom padrão de DRX usando o método Rietveld é realizado após a identificação das possíveis fases existentes no composto. Neste trabalho as amostras foram identificadas usando o programa comercial X'Pert HighScore Plus, associado com um banco de dados PDF-2 do ICDD, em seguida refina-se os parâmetros instrumentais, tais como: deslocamento da amostra, background, divergência de feixe e outros, em que esses parâmetros estão diretamente relacionados à amostra e ao difratômetro. Em seguida são refinados os parâmetros estruturais, tais como: W da função perfil, os parâmetros de rede (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), as posições atômicas, os parâmetros térmicos(isotrópicos e anisotrópicos), fator de ocupação do átomo no seu respectivo sítio e por fim os demais parâmetros da função perfil usada [65].

### 3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica microestrutural com aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente engenharias, ciências de materiais, geociências e ciências biológicas, dentre outras áreas [75].

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV / SEM – *Scanning Electron Microscopy*) baseia-se no fenômeno de interação entre um feixe de elétrons e a amostra a ser analisada [75].

Com a MEV, é possível a obtenção de imagens mais detalhada das partículas, com aumentos de até  $9 \times 10^5$  vezes, em aparência tridimensional. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons de alta energia na amostra, onde, ocorre uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector. A imagem obtida a partir dos elétrons secundários provém de interações inelásticas, que compreende diferentes interações em que há perda da energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra. Este tipo de imagem foi escolhido neste trabalho, por fornecer imagens de melhor resolução, com grande profundidade de campo, impressão tridimensional e de fácil interpretação [76].

Um estudo de microscopia eletrônica de varredura foi realizado para obter as informações sobre distribuição de tamanho e morfologia dos compostos, já que a mesma corresponde a uma importante ferramenta analítica de escala milimétrica a nanométrica.

### 3.6. Medidas magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas no magnetômetro *MPMS-7* ( sigla do inglês para *Magnetic Property Measurement System* – *Sistema de medidas de propriedades magnéticas*), fabricado pela *Quantum Design*, do laboratório do Departamento de física DFI-UFS, ilustrado na Figura 3.7 . Este equipamento utiliza o *SQUID* (da sigla em inglês para *Superconducting Quantum Interference Device* – *Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica*) como detector, sendo que o princípio de operação deste detector está baseado no efeito Josephson.

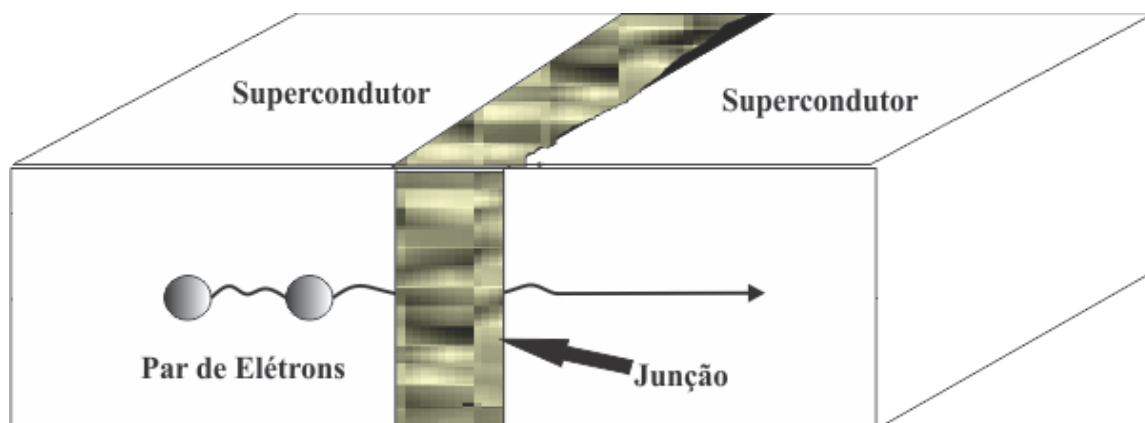


**Figura 3.7:** Vista frontal do MPMS-7 fabricado pela *Quantum Design*

Em um magnetômetro com detector SQUID o campo de magnetização é fornecido por um eletroímã supercondutor. A amostra é movimentada, sendo esta rodeada por uma bobina supercondutora de detecção, localizada no centro do magneto, em que esta se encontra acoplada através de um circuito supercondutor ao dispositivo SQUID, que consiste basicamente, de um anel supercondutor interrompido por uma junção Josephson e mede a variação local na densidade de fluxo magnético que é alterada pela magnetização da amostra, induzindo uma supercorrente, produzindo assim uma variação no sinal de saída do detector.

O efeito Josephson leva em consideração os efeitos de interferência quântica macroscópica entre supercondutores separados por uma junção atravessada por uma corrente de tunelamento  $J$  com uma dependência sobre o fluxo de campo magnético aplicado  $\phi$  [76]. Para um melhor entendimento do fenômeno vamos admitir uma junção que separa dois supercondutores no mesmo potencial, verifica-se o tunelamento de pares de Cooper através da junção, a junção em geral é feita por um sanduiche de um

material normal ou isolante, ou ainda de outro supercondutor, e desempenha um papel de separador fraco, a Figura 3.8 ilustra este efeito.



**Figura 3.8:** Tunelamento Josephson.

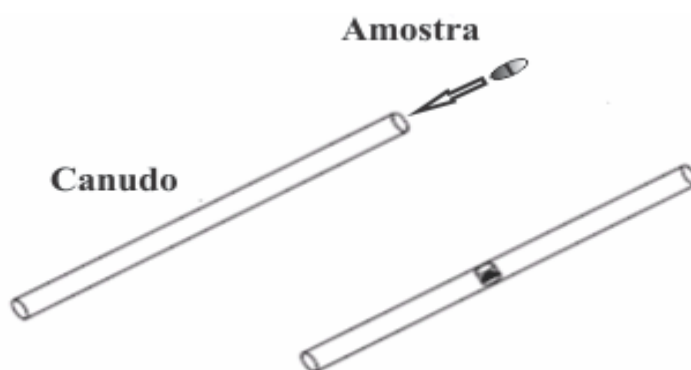
O Tunelamento é um processo pelo qual os elétrons podem deslocar-se de um supercondutor até outro supercondutor separado por uma barreira de potencial isolada fina [77]. A única exigência para o tunelamento Josephson entre dois supercondutores é que a barreira que separa os mesmos seja fina o suficiente de maneira a existir uma relação de coerência de fase entre os dois supercondutores.

Foram realizadas medidas de magnetização tanto em função da temperatura, quanto em função do campo magnético aplicado. Para o primeiro caso, aplicou-se campos no intervalo de 20 Oe a 3,5 kOe, dependendo da cromita a ser medida, a temperatura varreu um intervalo de 2 a 300 K. Já no segundo caso, o campo magnético variou entre  $\pm 70$  kOe, para diferentes temperaturas constantes.

Para as medidas de magnetização em função da temperatura, as curvas obtidas foram de dois tipos, *ZFC* (*Zero Field Cooled – Resfriado a Campo Zero*) e *FC* (*Field Cooled – Resfriado com Campo*). No primeiro tipo, se resfria a amostra até 2 K na ausência do campo magnético. Quando esta temperatura foi atingida, um campo DC foi aplicado, e a magnetização do material foi medida elevando-se a temperatura até a mesma ficar ambiente. Para o segundo modo, o material é submetido a um campo DC pré-estabelecido à temperatura ambiente, diminuindo-se em seguida a temperatura até 2 K, ao atingir a temperatura desejada, com o campo constante mede-se a magnetização do composto elevando a temperatura gradativamente para 300 K.

Para as medidas à temperatura constante, também obtivemos curvas do tipo *ZFC*, ou seja, o campo magnético a ser aplicado foi inicialmente zerado e a amostra foi então, resfriada até a temperatura desejada. A partir da qual aplicamos um campo continuamente, variando entre dois valores extremos de  $\pm 70kOe$ , com isto o ciclo de histerese foi medido para as substâncias.

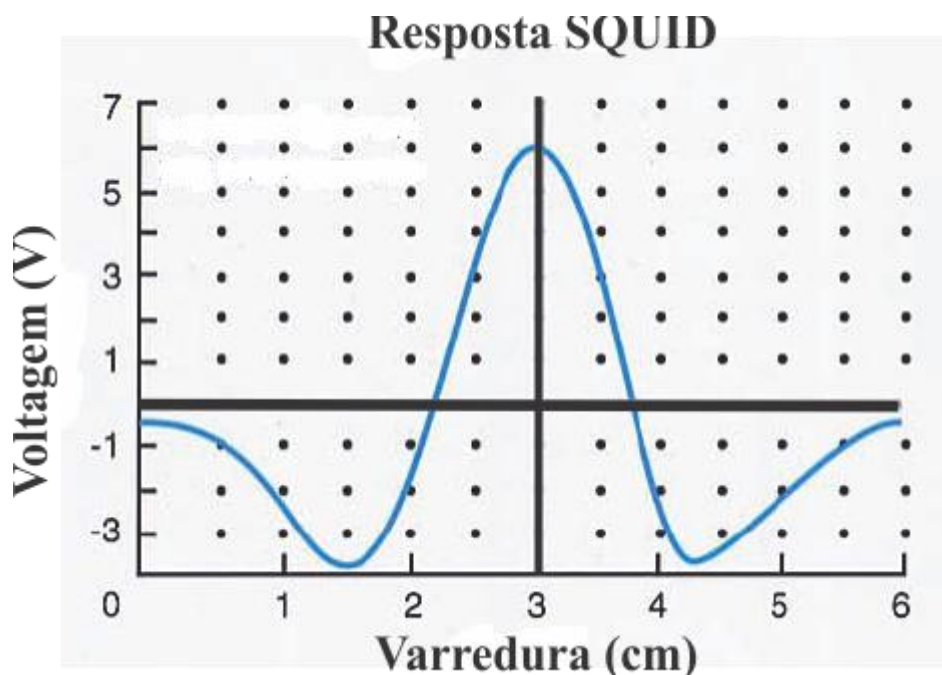
Para o processo de medida, após a medição da massa da amostra a ser utilizada numa balança analítica de precisão, a mesma foi colocada em uma cápsula de plástico e lacrada com fita adesiva. Esse aparato foi instalado dentro de um canudo plástico transparente à, aproximadamente, 9 cm de uma das extremidades, conforme ilustrado na Figura 3.9. A extremidade inferior foi fechada com um tampão, feito do mesmo material do canudo, evitando, assim, que a amostra escapasse do canudo. A extremidade superior foi conectada a uma vareta de fibra de carbono e este conjunto foi acoplado ao sistema de transporte do magnetômetro, permitindo o movimento vertical da amostra através das bobinas de captação acopladas ao sensor. Uma vez centrada no interior da bobina supercondutora que gera o campo magnético externo *dc*, as medidas de magnetização foram feitas através de vários passos discretos, em que a amostra é movida para dentro e para fora da bobina de detecção para fazer a medição, utilizando o método *RSO* (do inglês *Reciprocating Sample Option*).



**Figura 3.9:** Instalação da amostra em um canudo plástico transparente

A mudança na posição da amostra causa uma variação no fluxo, que é detectada na bobina, mudando assim a corrente no circuito supercondutor. Como o circuito está inteiramente no estado supercondutor, a corrente não decai como em um condutor normal. Durante a medida, a amostra é parada em certa posição, sendo esta varrida em

um comprimento específico, e a cada parada, várias leituras da voltagem são coletados em média pelo detector SQUID. A corrente induzida na bobina de detecção esta associada com o movimento de uma fonte de dipolo magnético através de uma bobina detecção gradiômetro de segunda ordem. A dependência espacial (posição) de um sinal ideal é mostrada na figura 3.10. Para observar este efeito é necessário que o sinal da amostra seja muito menor do que o da bobina de detecção e que a amostra tenha magnetização uniforme [78].



**Figura 3.10:** A dependência espacial (posição) de oscilação da amostra (eixo vertical) e o respectivo sinal induzido (eixo horizontal) de um sinal ideal [78].

A alta sensibilidade e precisão do sistema SQUID em torno de  $10^{-8}$  emu é crucial na escolha deste sistema. A tabela 3.1., apresenta algumas especificações do magnetômetro *MPMS*.

**Tabela 3:** Referencias gráficas do magnetômetro *MPMS*

<i>Descrição</i>	<i>MPMS - SQUID</i>
Cadeia de Campo	$\pm 7$ Tesla
Uniformidade de Campo Intrínseco	0.01% por 4 cm
Resolução do Campo Eletrônico	0.3 Gauss a 7 Tesla
Campo Residual	Menor que 5 Gauss
Tamanho do espaço da amostra	9 mm
Sensibilidade	$8 \times 10^{-8}$ emu a 7 Tesla
Momento DC Maximo	$\pm 5.0$ emu
Intensidade de Temperatura na região da amostra	1.8K à 400K
Taxa máxima de mudança de Temperatura	300K para 10K, a 30K/min
Precisão da Temperatura	$\pm 1\%$
Estabilidade da temperatura na região da amostra	$\pm 0.5\%$
Capacidade do cilindro de Hélio	Aproximadamente 65 litros
Uso padrão do Hélio	$\sim 4.5$ litros/dia

Como resultado do processo de medida, obtivemos o momento magnético ou em função da temperatura ou do campo magnético. O momento magnético foi medido em *emu*, a temperatura em *kelvin* e o campo magnético em *Oe*.

Para as curvas de susceptibilidade, o momento magnético foi dividido pela massa e este resultado multiplicado pelo peso molecular da amostra, de forma a obtermos o resultado em *emu/mol*. Como a susceptibilidade é a resposta da amostra ao campo magnético, este resultado foi dividido pelo valor do campo aplicado, resultando a susceptibilidade em *emu/mol.Oe*.

Para a construção das curvas de histerese magnética, o resultado do momento magnético foi expresso em unidades de magnéton de Bohr,  $\mu_B$ . Para isto, a magnetização dada por *emu/mol* foi dividida pelo número de Avogadro vezes o magnéton de Bohr.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados resultados de análise térmica e da caracterização estrutural, obtidos por difração de raios X pelo método do pó, em temperatura ambiente. Em um segundo momento, os tamanhos das partículas calculados, pela fórmula de Scherrer [80], utilizando os dados extraídos do método Rietveld de refinamento [81], serão comparados com os resultados de microscopia eletrônica de varredura. Por fim, será apresentada uma breve caracterização magnética das cromitas na forma “bulk”.

### 4.1. Análise Térmica

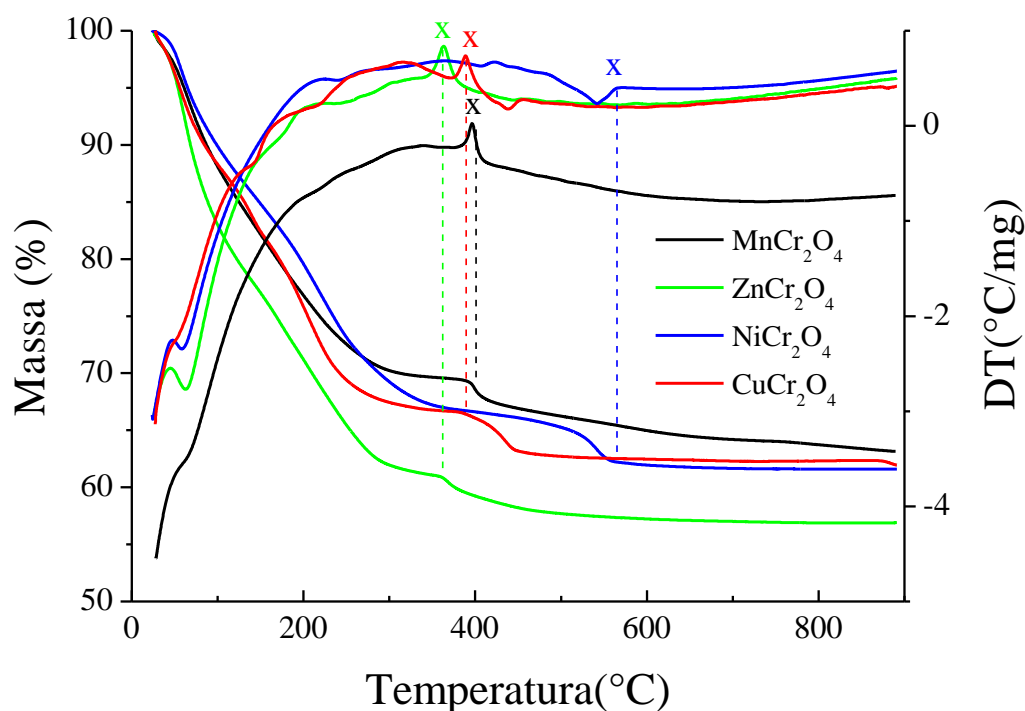
Para avaliar a estabilidade térmica do material precursor estes foram submetidos à análise termogravimétrica (TG). Este tipo de análise permite quantificar a perda de massa envolvida durante o aquecimento da mesma. Todas as mudanças envolvidas nesse tipo de análise são características específicas de um dado composto, e resultam da quebra e/ou da formação de diferentes ligações químicas e mudanças de estado, os quais conduzem à liberação de materiais voláteis [66]. No caso específico das amostras usadas neste trabalho, esta técnica fornece a quantidade de água perdida e cristalização do material à medida que a temperatura aumenta.

Para as medidas térmicas de (TG) foram utilizado um analisador térmico diferencial da marca Shimadzu aplicando um fluxo de ar sintético (vazão de 50 ml/min). Para tais análises foram feitas duas medidas, uma usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min partindo da temperatura ambiente até 900°C. E outra com rampa fixa de aquecimento e patamares a cada 100°C durante dez minutos até 400°C, permanecendo



nesta temperatura durante 70 minutos. Essas análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de estudar a perda de massa do material precursor, extraindo assim informações sobre a composição e formação das nanopartículas a partir destas.

Na Figura 4.1 são apresentadas as curvas de DTA e TG dos pós precursores das cromitas. Em um primeiro estágio, que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 100°C, há a presença de picos endotérmicos acompanhados por uma perda de massa em torno de 15%, que ocorre devido à eliminação de água adsorvida e reações de hidrólise e condensação. No segundo estágio (de ~ 100°C a ~ 400°C) ocorre uma perda de massa de aproximadamente 25%, para a maioria dos compostos, correspondendo à desidratação da solução (liberação das moléculas de água). Esta perda de massa acentuada inicia assim a decomposição do material inorgânico. No terceiro estágio (de ~ 400 °C a ~ 900 °C) ocorre uma perda de massa de aproximadamente 10% com a presença de picos tanto exotérmicos como endotérmicos bastante intenso, possivelmente relacionado com reações de combustão e consequente cristalização confirmada após a análise dos resultados de difração de raios X (como mostrado nas Figuras 4.2 à 4.5). Dessa forma, para a obtenção da fase cristalina desejada, estes resultados sugerem uma temperatura de calcinação de partida acima de 400 °C.



**Figura 4.1:** Análise TG e DTG das cromitas  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) sintetizadas pelo método de coprecipitação.

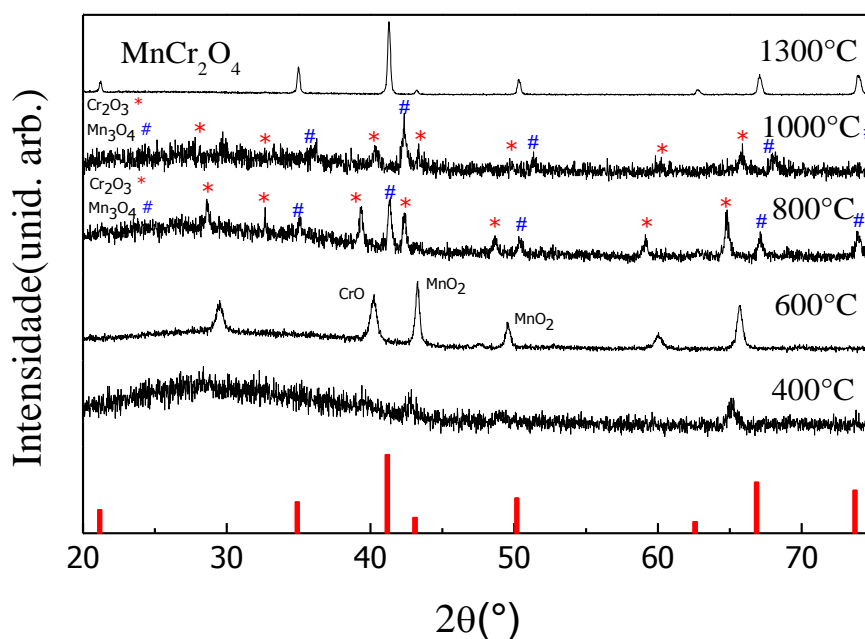
Esse resultado confirma o pico exotérmico de cada material (marcado com x na figura), onde a cristalização das amostras se dá na região de temperatura após estes picos, isto contribui na etapa de calcinação, para encontrarmos a temperatura de reação correspondente de cada amostra.

## **4.2. Caracterização estrutural por Difração de Raios X usando o método Rietveld**

Todas as cromitas sintetizadas neste trabalho foram preparadas pelo método da co-precipitação, usando quantidades estequiométricas dos sais de partida (nitratos dos metais com pureza que variam de 99 a 99,99%). A identificação da fase cristalina de cada sistema de amostras foi verificada por meio da técnica de difração de raios X convencional, no modo  $\theta$ - $2\theta$ , operado num regime de corrente e tensão fixa em 40 mA e 40 kV, respectivamente.

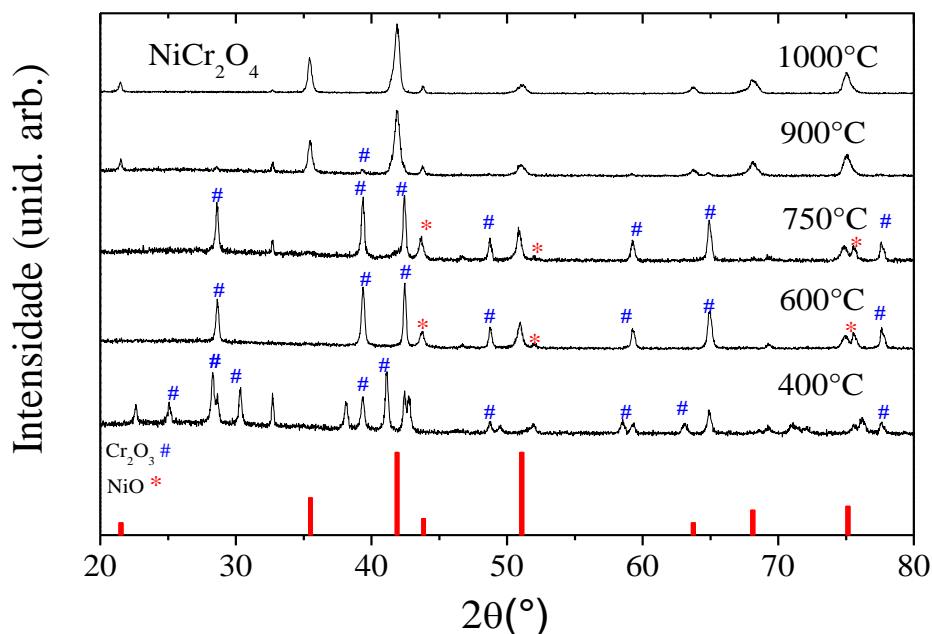
Com o objetivo controlar o tamanho das partículas, as amostras preparadas foram calcinadas em diferentes temperaturas e de tempos de forno. Observamos uma grande diferença nas temperaturas de calcinação para formação das fases cristalinas das partículas entre as amostras em questão.

As figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam os padrões de DRX referentes a cada temperatura de calcinação das amostras. Nestes resultados é evidente a formação da fase cristalina objetivada, em que vemos claramente a dependência com a temperatura de calcinação das nanopartículas. Diversos trabalhos na literatura reportam que a temperatura de calcinação exerce uma forte influência no tamanho da partícula, por conta disto, caracterizamos as amostras que obtivemos fase única com uma menor temperatura de calcinação, tendo estas maiores probabilidades de possuírem tamanhos de domínios cristalinos cada vez menores, que é o objetivo.



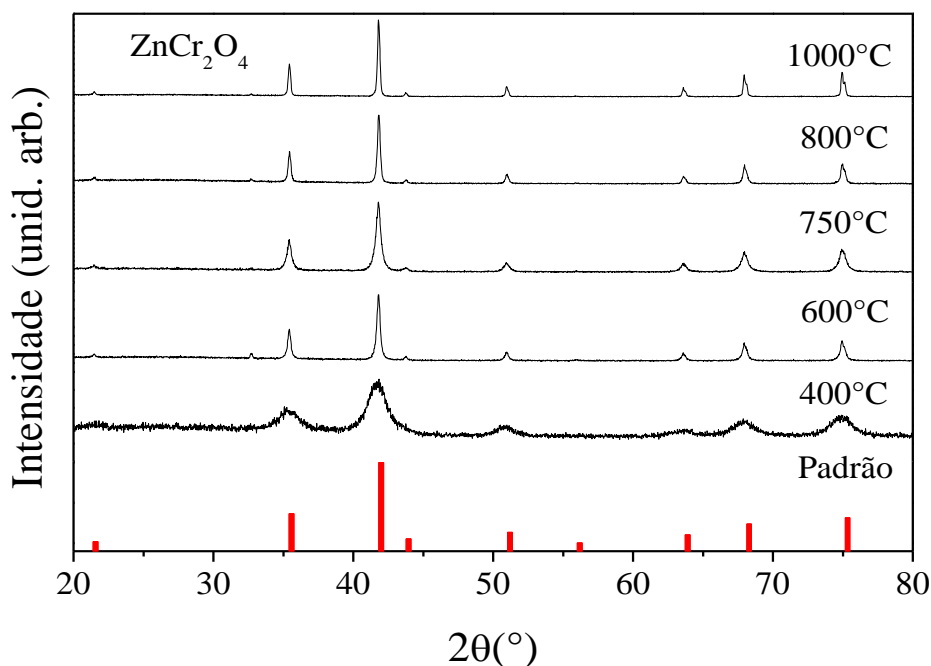
**Figura 4.2:** Padrão de difração de raios-X da amostra  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  após calcinação para diversas temperaturas.

A Figura 4.2 mostra medidas de DRX da amostra  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  para diferentes temperatura de calcinação, onde observamos a fase cristalina única em 1300°C por 24 horas, este resultado apresenta discordância com os dados obtidos da análise térmica que estimam uma temperatura de início de cristalização próximo de 400°C. Essa alta temperatura prejudica a obtenção de partículas com tamanhos reduzidos para essas amostras, pois a elevada energia térmica fornecida a partícula faz com que esta seja maior.



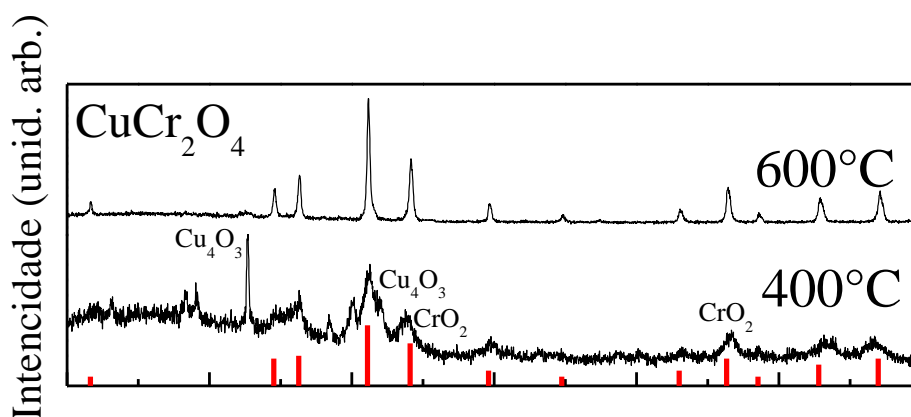
**Figura 4.3:** Padrão de difração de raios-X da amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  após calcinação para diversas temperaturas.

A Figura 4.3 mostra medidas de DRX para a amostras  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  para diferentes temperatura de calcinação, esta apresenta fase cristalina quando a temperatura de calcinação atinge  $1000^\circ\text{C}$ , durante um período de tratamento de 12 horas, observamos um resultado semelhante ao obtido pela cromita de Mn, alta temperatura e de partículas com tamanhos maiores.



**Figura 4.4:** Padrão de difração de raios-X da amostra  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  após calcinação para diversas temperaturas.

A Fig. 4.4 mostra os padrões de DRX para a amostra de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , obtidas em diferentes temperaturas de calcinação, nas quais apresentaram cristalinidade a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Estas cromitas apresentaram tamanho médio menor do que a amostra citadas acima.

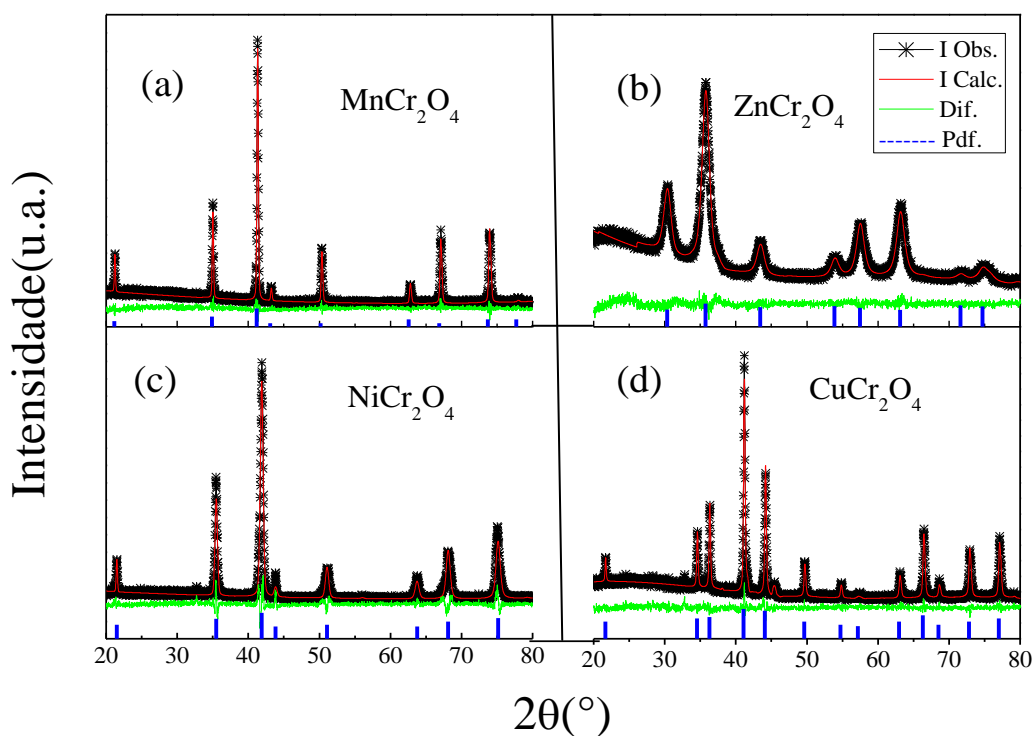


**Figura 4.5:** Padrão de DRX da amostra  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  calcinada em diversas temperaturas.

A Fig. 4.5 mostra os padrões de DRX da amostra  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , que apresentou uma cristalização na temperatura de calcinação de  $400^\circ\text{C}$ , durante o tempo de síntese de 12 horas apresentando tamanho médio menor do que a amostra calcinada a temperaturas mais elevadas como será discutido mais adiante.

Diversas informações estruturais como parâmetros de rede, volume de célula unitária e principalmente os valores da largura a meia altura de cada pico para posterior cálculo do tamanho de partícula, foram determinados através do método Rietveld [80] utilizando o programa DBWS, com uma interface DBWSTools2.3 [70].

A Figura 4.6 mostra os resultados dos refinamentos Rietveld dos padrões de DRX. A estrutura cristalina de cada uma das cromitas  $\text{ACr}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$  e  $\text{Cu}$ ) foi confirmada por difração de raios X pelo método do pó a temperatura ambiente. Como vemos na Fig. 4.6, as posições e intensidades relativas dos picos obtidos pelos dados de difração estão em concordância com os reportados [82] [83] [84] [9]. Além disto, não observamos presença de fase espúria.



**Figura 4.6:** Padrões de DRX das cromitas obtidas após síntese pelo método de co-precipitação (a)  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , (c)  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  e (d)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ; as barras em azul corresponde aos picos de DRX do padrão de cada amostra respectivamente.

Os resultados das medidas de difração de raios X da  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , mostraram um composto em fase única com estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , da mesma forma que as demais cromitas  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . A exceção da  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , este composto tem estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial  $I4_1/amd$ .

As cromitas puras nanométricas apresentam parâmetros de rede, consistentes com os da forma “bulk”, reportados na literatura. Os tamanhos médios das partículas foram calculados a partir da equação de Scherrer [85], mostrados na Tabela 4.1. Podemos perceber um aumento no tamanho médio das partículas com o aumento da temperatura de calcinação.

Com o objetivo de comparação, diversas propriedades estruturais (determinadas através do refinamento Rietveld) das nanopartículas das cromitas produzidas por coprecipitação, tais como parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho médio do cristalito e temperatura de calcinação, são listadas na tabela 4.1.

**Tabela. 4.1:** Propriedades estruturais das nanopartículas espinelas produzidas pelo método de coprecipitação.

Amostras	Estrutura Cristalina	Tamanho Médio (nm)	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Calcinação Temperatura / Tempo	Ref.
			<i>a</i>	<i>c</i>			
$\text{MnCr}_2\text{O}_4$	Cúbica	$54,0 \pm 2$	8.415	--	595.829	1300°C/12h	[82]
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	Cúbica	$15,0 \pm 2$	8.327	--	577.435	400°C/12h	[83]
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	Cúbica	$24,0 \pm 2$	8.304	--	572.540	600°C/12h	[84]
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	$18,5 \pm 2$	6.023	7.775	282.070	1000°C/12h	[9]

Na tabela 4.1, podemos observar uma grande variação nos tamanhos médios das partículas que pode está relacionada à temperatura de calcinação.

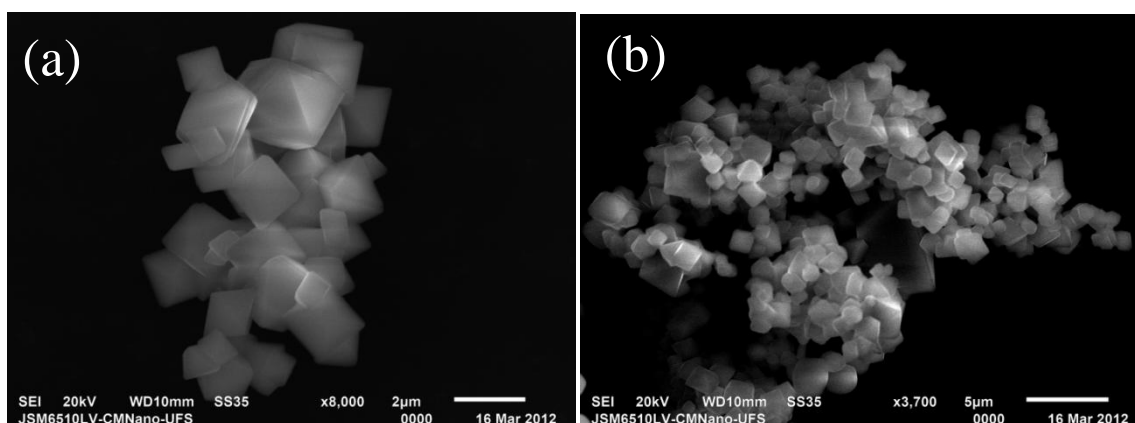
O padrão de DRX é obtido de uma estatística média dos cristalitos envolvidos na medida. Por isso, quando as medidas de DRX envolvem um conjunto de partículas com diferentes tamanhos, a largura a meia altura dos picos de difração apresentados nesta medida corresponderão, em geral, as reflexões correspondentes aos planos cristalinos dos menores cristalitos existentes na amostra. Ou seja, partículas menores contribuirão com picos largos e partículas maiores estarão contribuindo com picos estreitos, consequentemente, os picos correspondentes às partículas pequenas irão sobrepor os

picos das partículas maiores [65]. Isto é observado na Fig. 4.6, onde em 4.6(a) e (d) os cristalitos de tamanho maior apresentam picos mais estreitos enquanto que em 4.6(b) e 4.6(c) as partículas menores propiciam picos de difração de raios X mais largos, esta diferença de tamanho das partículas foram confirmados dos picos de DRX pelo uso da fórmula de Scherrer e imagens de MEV.

### 4.3 Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas nos microscópios *SEM-FEG JSM-6330F*, de alta resolução, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e no SEM-JSM-6510LV do Centro Multiusuário de Nanotecnologia - CMNano da Universidade Federal de Sergipe - UFS. As amostras foram preparadas apenas depositando o pó de partículas no porta-amostras sobre fita de carbono. As imagens foram obtidas com o detector de elétrons secundários com potenciais de aceleração entre 5 – 30 kV.

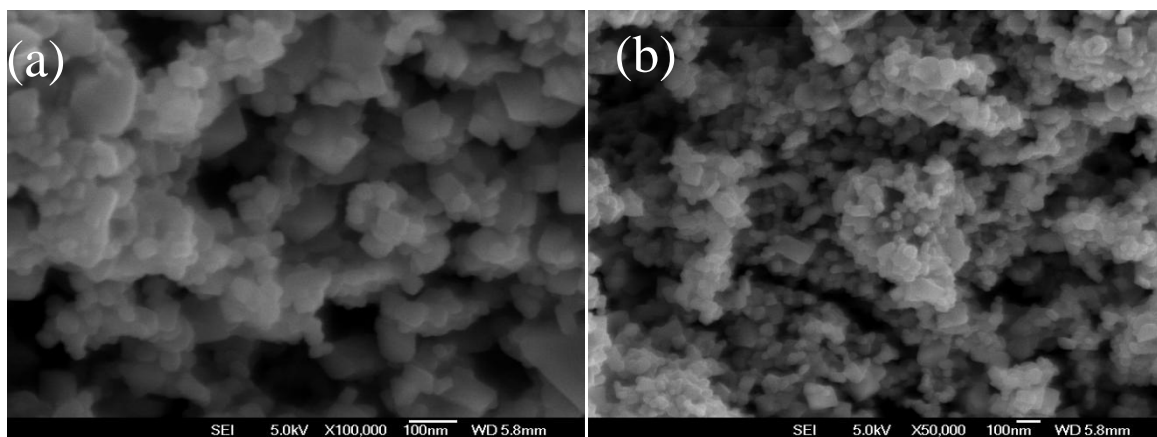
As figuras 4.7 mostra imagens de MEV da amostra  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , descrita na tabela 4.1. Essas imagens mostram diferentes regiões da amostra onde é claro que as partículas têm morfologia bipiramidal. A imagem (a) mostra uma não uniformidade nos tamanhos das partículas, onde variam de 0,1  $\mu\text{m}$  até 3,0  $\mu\text{m}$ . Essa variação nos tamanhos das partículas pode estar relacionado à temperatura de síntese.



**Figura 4.7:** Imagens de MEV obtidas da amostra  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  (a) maior e (b) menor magnificação.

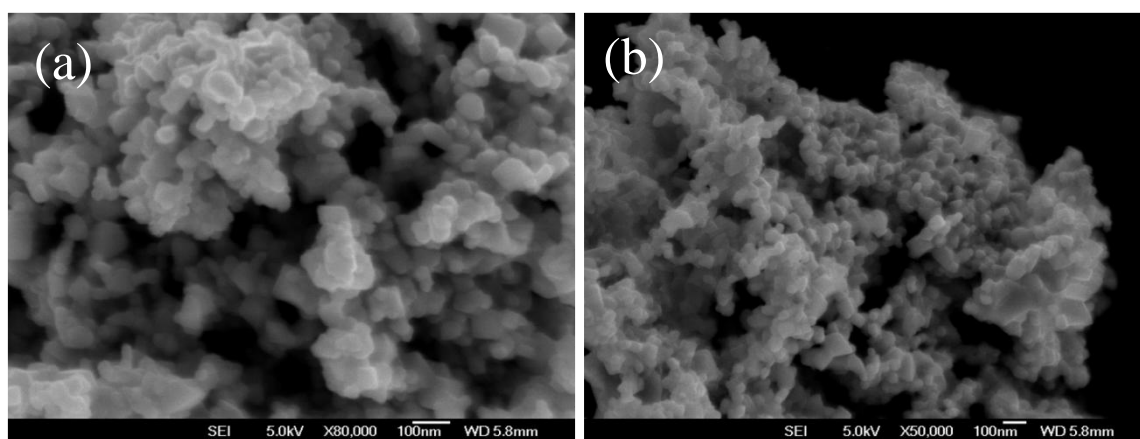
As partículas quando obtidas em temperaturas de calcinação maiores, apresentaram tamanhos maiores. As imagens da figura 4.7, mostram uma discordância

entre os resultados obtidos por MEV e DRX aceitável [65], devido à largura a meia altura dos picos dos padrões de DRX dependerem de uma média dos tamanhos dos cristalitos, enquanto que as imagens de MEV são formadas pelos elétrons secundários provenientes da superfície das partículas que podem ser formadas por vários cristalitos de tamanhos menores.



**Figura 4.8:** Imagens de MEV obtidas da amostra  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (a) maior e (b) menor magnificação.

Nas figuras 4.8 e 4.9, observamos uma morfologia semelhante a cubos para as partículas de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , tamanhos entre 20 – 60 nm.

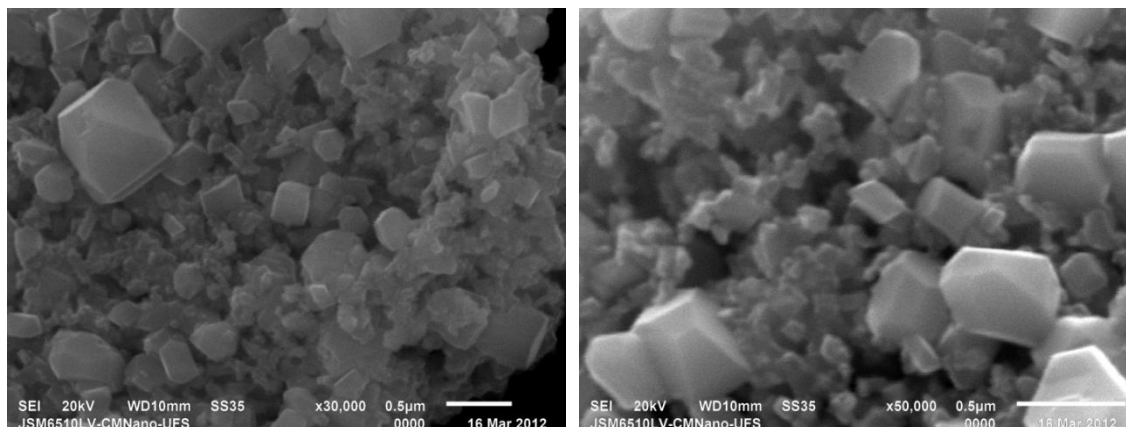


**Figura 4.9:** Imagens de MEV obtidas da amostra  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (a) maior e (b) menor magnificação.

Imagens de MEV da amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$  por 12h, são mostradas na Fig. 4.10. Os resultados mostram um aumento dos tamanhos das partículas, possivelmente devido ao aumento da temperatura de calcinação. As imagens, também



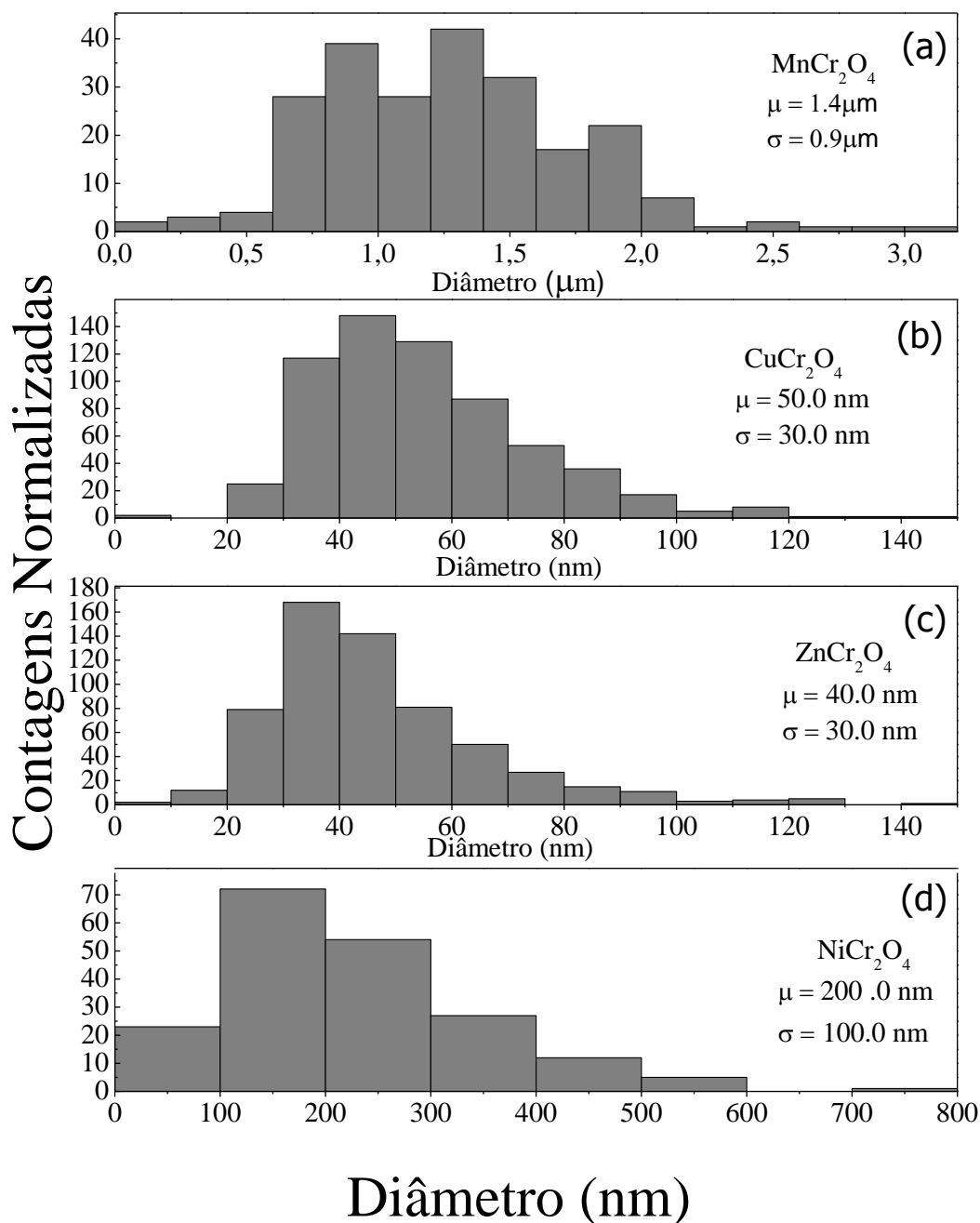
mostram que as partículas não apresentem uma morfologia bem definida, aumentando os erros relacionados à estimativa de tamanho médio de partículas.



**Figura 4.10:** Imagens de MEV obtidas da amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

A partir das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível estimar o tamanho médio das partículas. Para isso foi utilizado o programa *Image-Pro Plus*, Versão 6.0 para Windows [86].

Uma distribuição de tamanho é gerada a partir da Figura 4.10, combinando e normalizando as contagens das nanopartículas observadas. Essa a distribuição de tamanhos foi apresentada como um histograma, que se assemelha a uma curva gaussiana, como mostrado na Figura 4.8. O diâmetro médio de cada distribuição mostrada na Figura 4.8 é obtido por um ajuste gaussiano e listado nos cantos das figuras de suas amostras correspondentes, onde observamos que os resultados apresentam uma boa concordância (apesar de uma diferença notável) com os resultados obtidos pela fórmula de Scherrer (ver Tabela 4.1).



**Figura 4.11:** Histogramas de tamanhos correspondentes de (a)  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , (c)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , (d)  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . O diâmetro médio ( $\mu$ ) e a dispersão de tamanho ( $\sigma$ ) são indicados nos gráficos.

As Figuras 4.11(b e c) mostram uma distribuição de tamanho das NPs com um diâmetro médio bem abaixo das outras duas amostras.

A análise dos histogramas das distribuições de tamanho da Figura 4.11, mostra que os grãos possuem uma população variada de tamanhos de partículas, onde é notável a diferença entre esses resultados e os obtidos pelos resultados de DRX, como discutimos anteriormente.

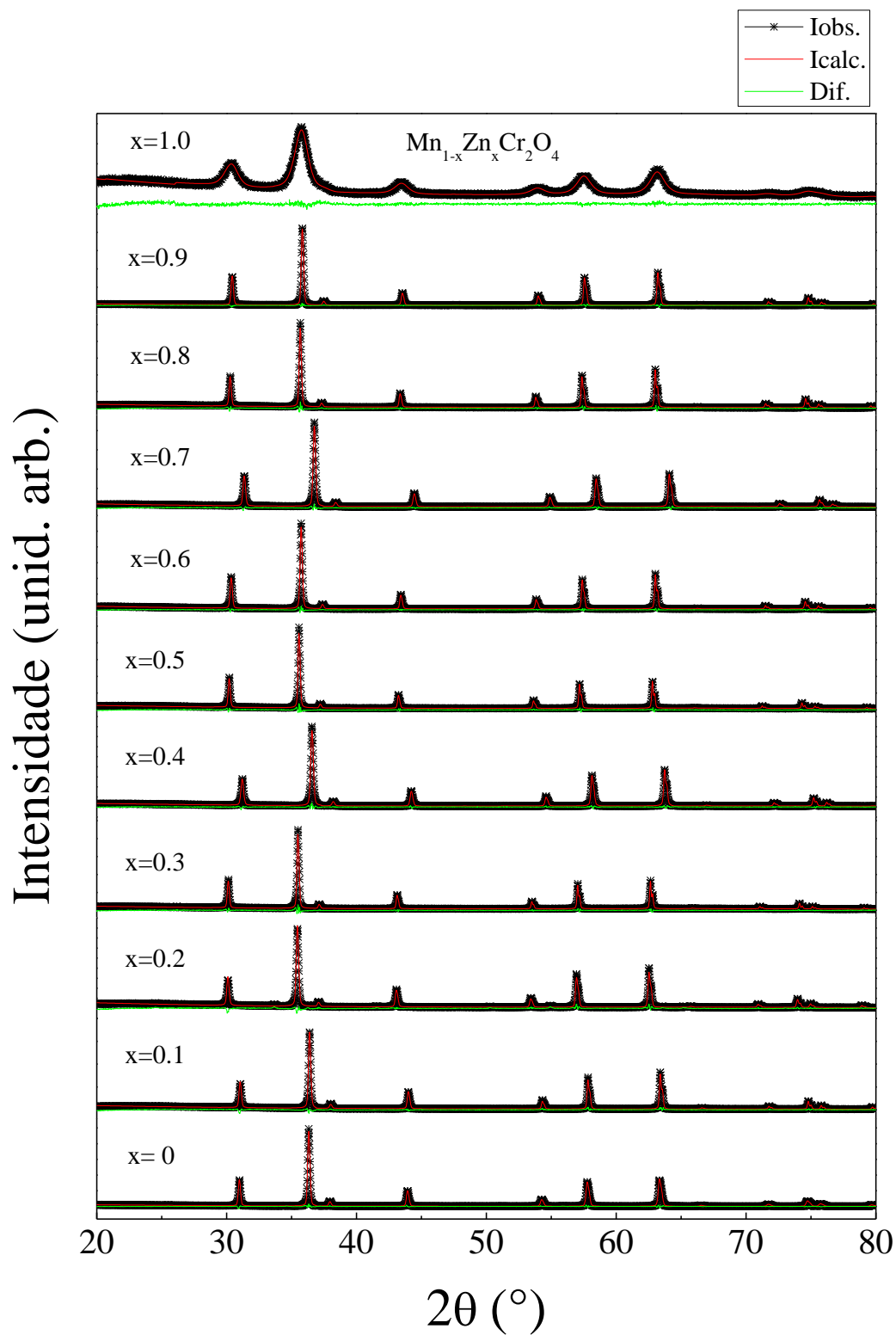
### 4.3.1 Sistema $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

Em resposta ao aumento crescente da demanda sistemas de controle automático para sensores de umidade usando materiais tais como eletrólitos, polímeros orgânicos e óxidos de metais têm sido estudados e colocados no mercado [87].

Estes sensores podem detectar umidade na base do acessório pela condutividade elétrica na superfície de óxidos pela adsorção de água, e isto aumenta a durabilidade do aparelho, provavelmente porque eles são fisicamente e termicamente estáveis, e, assim, satisfazendo os requisitos para uma ampla gama de aplicações, tais como boa sensibilidade, resposta rápida, reprodutibilidade e ausência de histerese.

Este tópico relata sobre os efeitos da adição de Zinco com quantidades variando (de 10% a 90%) em Manganês tem sobre as propriedades estruturais do material.

Os padrões de difração de raios-X do composto  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  com dopagem variando de 10% até 90% são mostrados na fig.4.12. Todas as amostras possuem padrão de difração similar (simetria cúbica, grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ), confirmadas por refinamento Rietveld, indicando assim que a fase principal para o sistema como um todo permanece inalterada com a substituição do Mn por Zn. Por outro lado, os picos de difração apresentam mudanças para ângulos inferiores com o aumento da dopagem de Zn, o que implica em um aumento no volume de célula unitária.



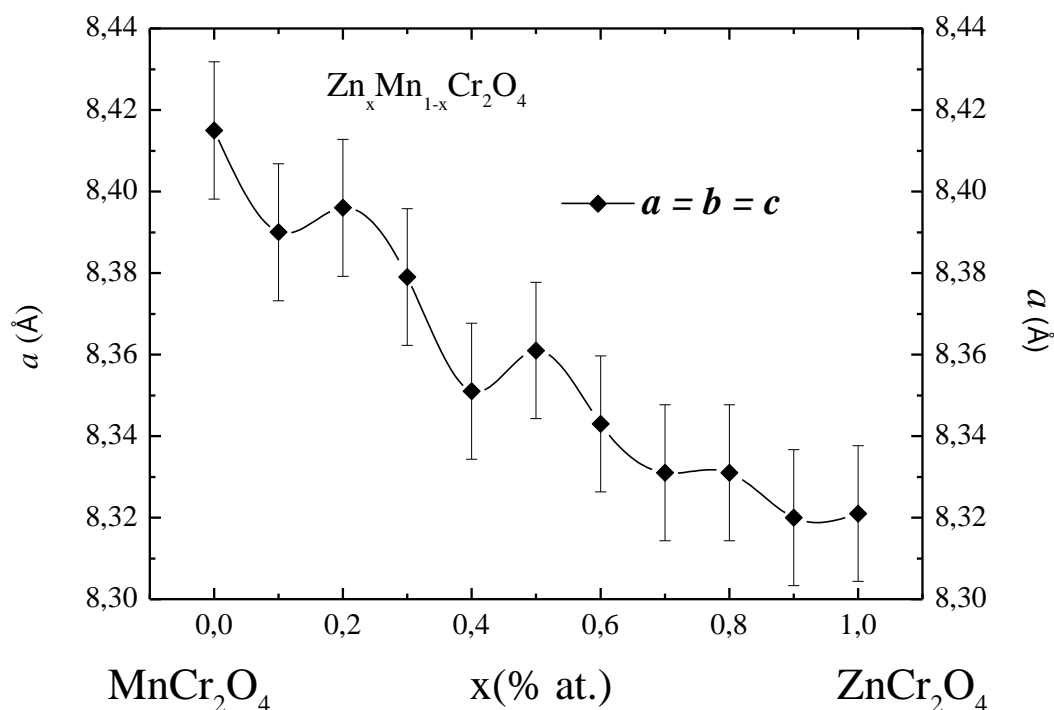
**Figura 4.12:** Padrões de DRX para o sistema  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  com o refinamento Rietveld obtido.

Os resultados (parâmetros de rede e tamanho médio) são mostrados na tabela 4.2. A análise feita pela fórmula de Scherrer dos tamanhos dos cristalitos (ver tabela 4.2) mostra que o aumento da porcentagem de Zn diminui esse tamanho médio.

**Tabela. 4.2:** Tabela com os valores das propriedades estruturais obtidas por refinamento Rietveld e a fórmula de Scherrer da série  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

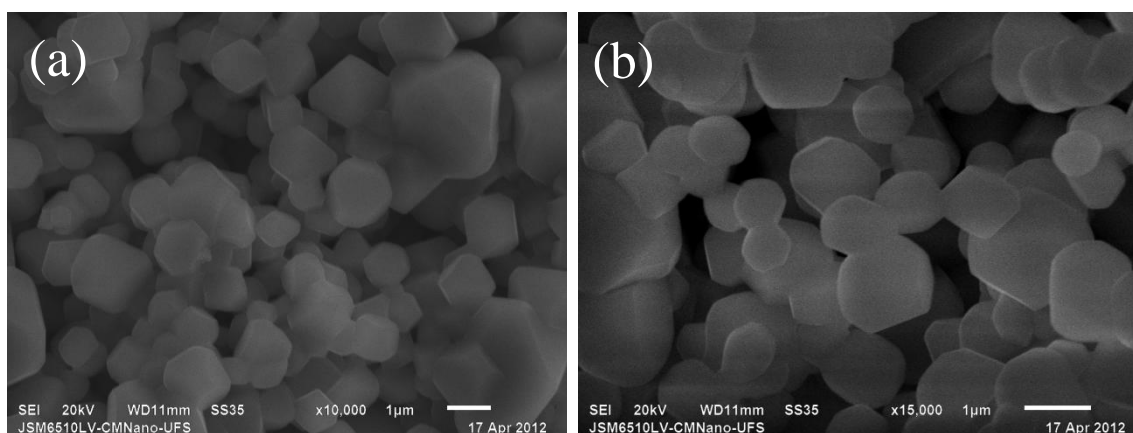
Amostras	Fases	Estrutura Cristalina	Tamanho Médio (nm)	Parâmetros de rede (a=b=c)	Volume da célula ( $\text{\AA}^3$ )
<b>X = 0.0</b>	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$	Cúbica	63.0	8.415 $\text{\AA}$	595.829
<b>X = 0.1</b>	$\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	86.0	8.390 $\text{\AA}$	590.524
<b>X = 0.2</b>	$\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	74.0	8.396 $\text{\AA}$	591.952
<b>X = 0.3</b>	$\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	128.0	8.379 $\text{\AA}$	588.366
<b>X = 0.4</b>	$\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	69.0	8.351 $\text{\AA}$	582.379
<b>X = 0.5</b>	$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	119.0	8.361 $\text{\AA}$	584.542
<b>X = 0.6</b>	$\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	93.0	8.343 $\text{\AA}$	580.798
<b>X = 0.7</b>	$\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	96.0	8.331 $\text{\AA}$	578.317
<b>X = 0.8</b>	$\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	96.0	8.331 $\text{\AA}$	578.317
<b>X = 0.9</b>	$\text{Mn}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Cúbica	80.0	8.320 $\text{\AA}$	575.969
<b>X = 1.0</b>	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	Cúbica	23.0	8.321 $\text{\AA}$	576.048

Na Figura 4.13 é mostrada a variação dos parâmetros de rede do sistema dopado com Zn. Os valores das concentrações não apresentam grandes diferenças, esta estabilidade nos valores dos parâmetros de rede nas amostras pode estar relacionada ao fato de ambos os compostos da série apresentarem mesma estrutura e grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , o parâmetro  $a$  decresce da  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  até atinge o valor da  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , como esperado.



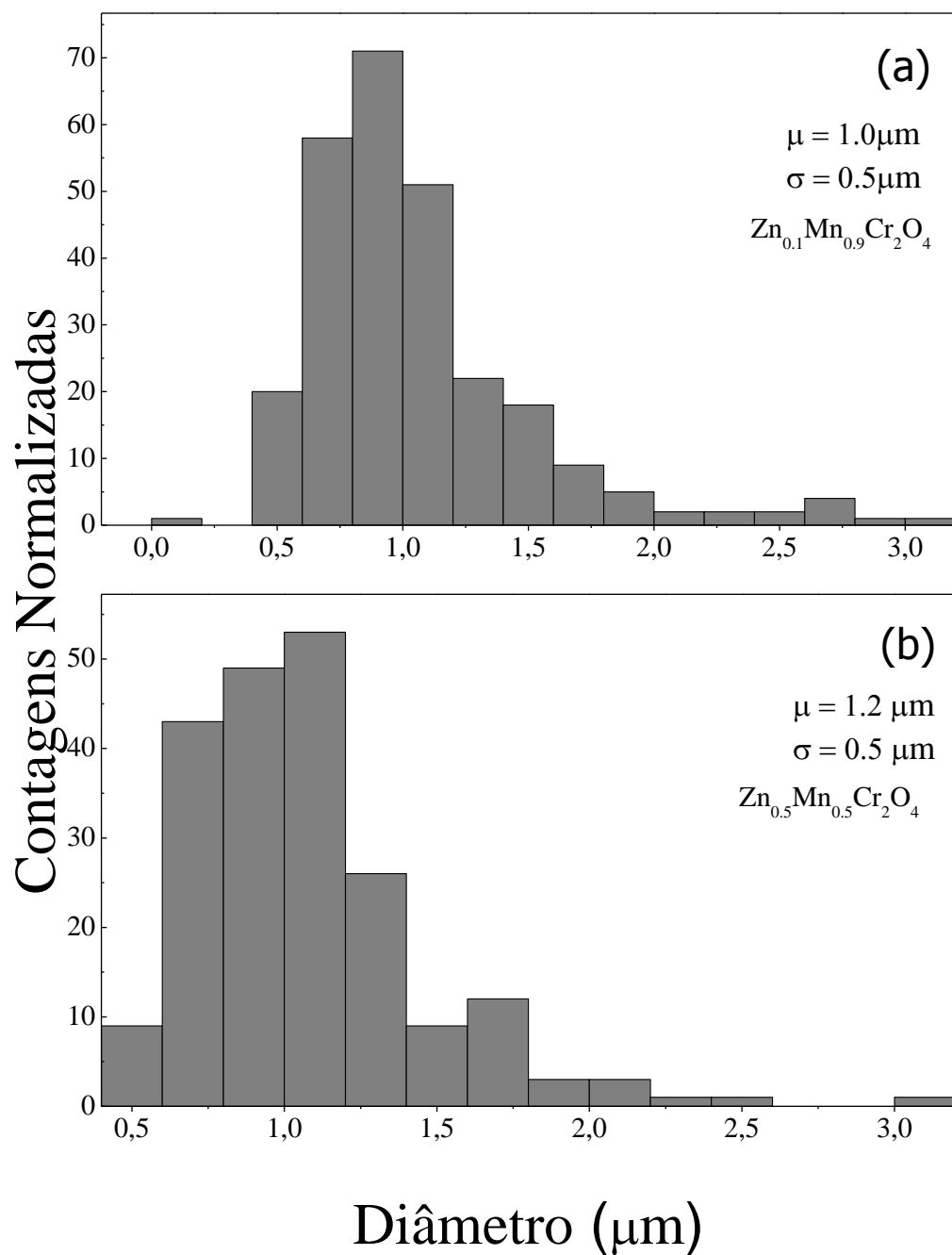
**Figura 4.13:** Parâmetros de rede da  $Zn_xMn_{1-x}Cr_2O_4$  como função da dopagem, a linha que conecta os pontos e uma guia para os olhos.

A Figura 4.14 mostra as imagens de MEV da serie  $Zn_xMn_{(1-x)}Cr_2O_4$ , para  $Zn_{0,1}Mn_{0,9}Cr_2O_4$  e  $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Cr_2O_4$ , respectivamente, produzidas pelo método de co-precipitação. Nesta podemos observar que as partículas não apresentam uma morfologia definida, porém um boa parte da população apresentam uma forma esférica. Nitidamente, observamos que o sistema  $Zn_xMn_{(1-x)}Cr_2O_4$  tem seu diâmetro médio das partículas diminuído com a inserção do dopante(Zn), de acordo com os histogramas na Figura 4.15. As imagens de MEV do sistema  $Zn_xMn_{(1-x)}Cr_2O_4$  é mostrada na Fig.4.9, para todas as dopagens, respectivamente.



**Figura 4.14:** Imagens de MEV das amostras com; (a) 10%, e (b) 50% de Zn inserido no sistema

$Zn_xMn_{(1-x)}Cr_2O_4$ .



**Figura 4.15:** Histogramas das distribuições de tamanhos (a)  $\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$  e (c)  $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ . O diâmetro médio ( $\mu$ ) e dispersão de tamanho ( $\sigma$ ) são indicados nos gráficos.

A evolução da distribuição de tamanho, tal como apresentado na fig. 4.15, com o surgimento de uma população de nanopartículas com tamanhos menores sugere que, neste sistema, ocorre uma redistribuição de massa entre as nanopartículas também podem ocorrer durante o recozimento isotérmico [88] [89].

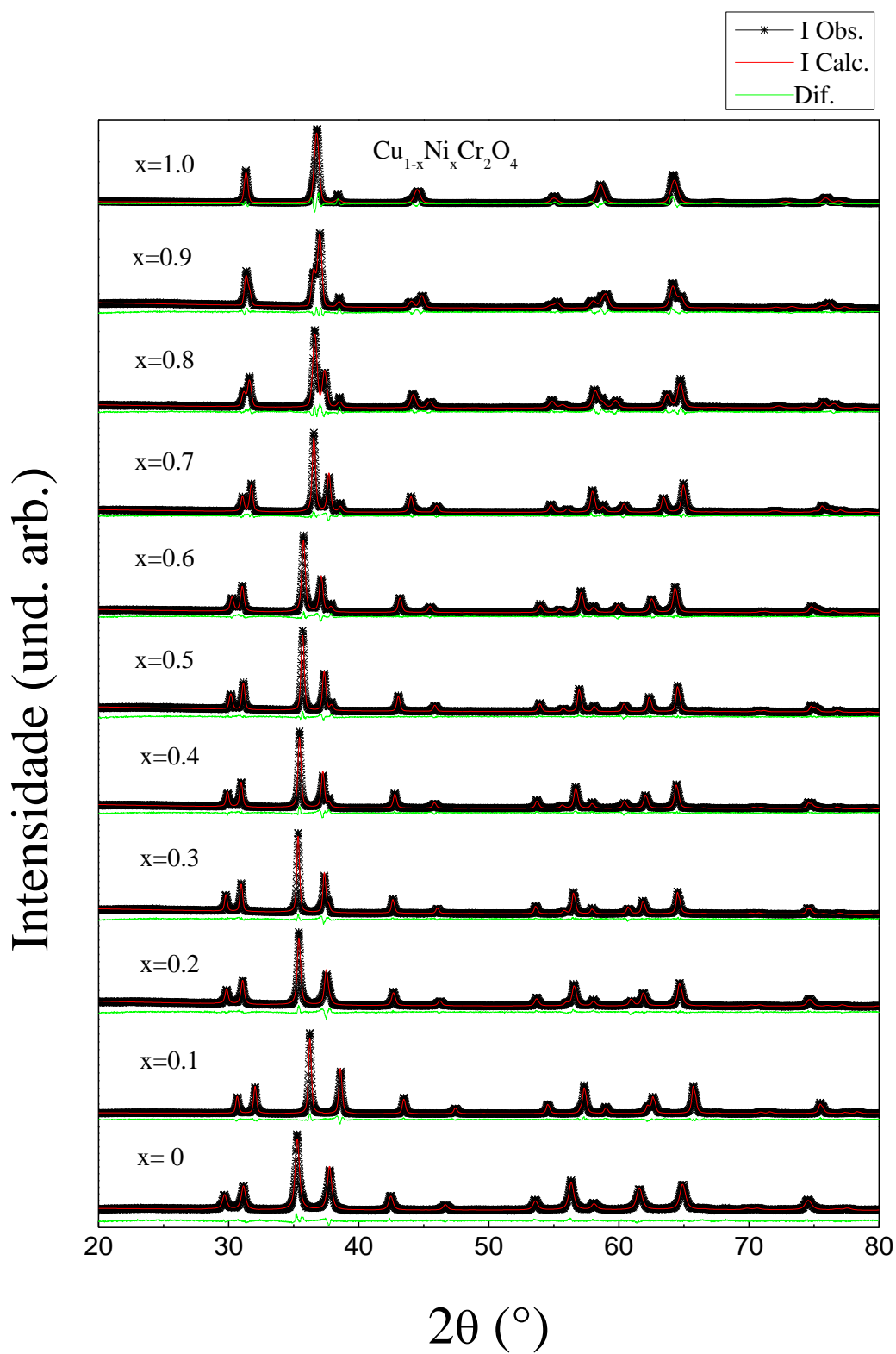
### 4.3.2 Sistema $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$

Sistemas óxidos são sistemas adequados para o estudo sistemático de distorções macroscópicas e microscópicas devido ao efeito Jahn-Teller. O efeito Jahn-Teller indica que um íon inicialmente em um estado energético degenerado (situação válida para vários íons metálicos de transição) reduz sua simetria local para superar a degenerescência. A direção da distorção pode ser parcialmente prevista usando considerações orbitais esquemáticas. A introdução do íon  $\text{Cu}^{2+}$  (sistema  $d^9$ ) em um envoltório tetraedral (oxigênio) leva a um achatamento do tetraedro, enquanto o tetraedro é alongado no caso do  $\text{Ni}^{2+}$  (sistema  $d^8$ ) [90] [91].

Assim introduzindo  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  em um sítio tetraédrico de uma cromita cúbica ( $[\text{A}^{2+}]\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) leva a uma forte distorção local no tetraedro o que causa uma distorção macroscópica e dependente com a temperatura da estrutura. Assim a direção da distorção estrutural causada por estes dois íons são contrárias, na série produzida pelo método de co-precipitação  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$  vários fenômenos de mudanças cristalográficas foram observados, e discutiremos a seguir.

Do alinhamento da série na Figura 4.16, foi determinado experimentalmente o limiar entre as fases cúbica e tetragonal, em que os reportados apresentam uma transição entre as fases tetragonal e ortorrômbica para esta série produzida pela técnica de combustão [92]. Todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$  com  $x < 0.9$  exibem simetria tetragonal e grupo espacial  $I41/amd$ , onde a amostra com  $x = 1.0$  exibe a simetria cúbica e grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  a temperatura ambiente. Assim observamos a fase cúbica apenas para  $x=1$ , contrariando o esperado. Os dados de DRX a temperatura ambiente da série  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$  (Fig.4.16) tiveram sua estrutura cristalina analisada pelo método de refinamento Rietveld.





**Figura 4.16:** Padrões de DRX para o sistema  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  com o refinamento Rietveld obtido.

A análise pela fórmula de Scherrer dos tamanhos médios dos cristalitos (ver tabela 4.3) mostra que o aumento da concentração de Ni favorece um aumento no tamanho médio. Estes padrões de DRX exibem que há um colapso entre os picos da fase tetragonal com a inserção de Ni no sistema, ficando evidente a mudança de fase tetragonal para cúbica. Outra mudança estrutural observada, é que a cromita de níquel que é tetragonal em temperatura ambiente segundo reportados por Tovar M. [92], apresenta-se na fase cristalina cúbica para o nosso sistema. Acreditamos que suas propriedades estruturais tenham sido alteradas por conta da diminuição de seus cristalinos propiciados pela técnica de síntese.

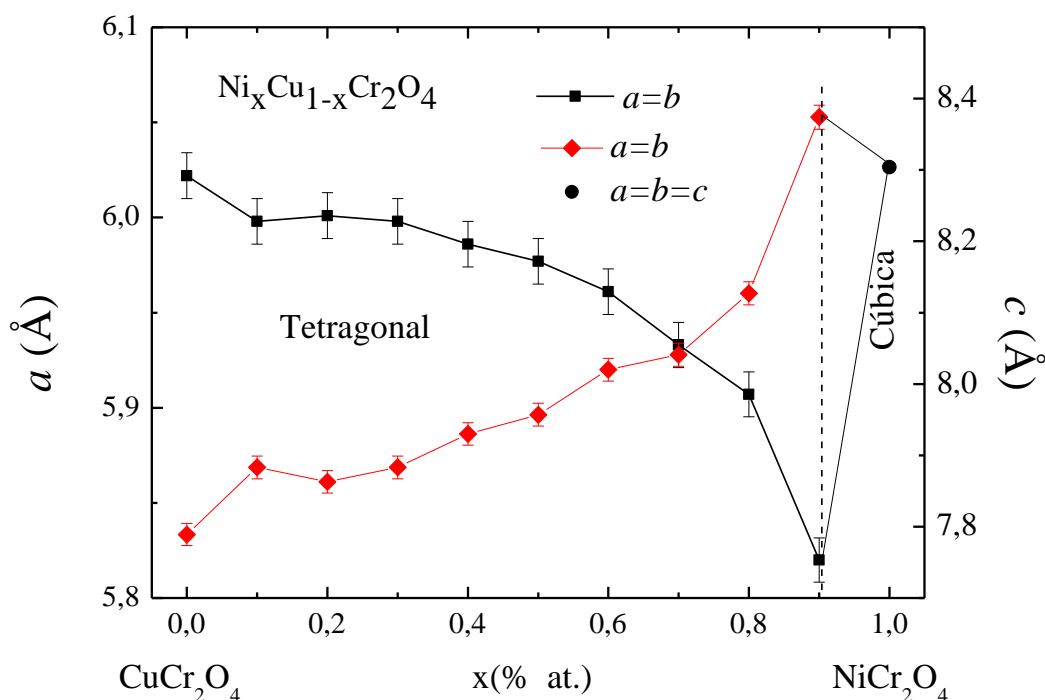
Os dados de difração de Raios-X a temperatura ambiente da série  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$  (Fig.4.16) tiveram sua estrutura cristalina analisada pelo método de refinamento Rietveld, e os dados obtidos estão expostos na tabela 4.3 abaixo.

**Tabela 4.3:** Características estruturais da série  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$  obtidas por refinamento Rietveld.

Amostras	Fases	Estrutura Cristalina	Tamanho médio	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula (Å <sup>3</sup> )
				<i>a</i>	<i>c</i>	
<b>X = 0.0</b>	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	18.0	6.022	7.789	572.540
<b>X = 0.1</b>	$\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	33.0	5.998	7.883	280.320
<b>X = 0.2</b>	$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	36.0	6.001	7.863	283.191
<b>X = 0.3</b>	$\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	50.0	5.998	7.883	283.605
<b>X = 0.4</b>	$\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	43.0	5.986	7.930	284.111
<b>X = 0.5</b>	$\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	41.0	5.977	7.957	284.262
<b>X = 0.6</b>	$\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	36.0	5.961	8.020	284.987
<b>X = 0.7</b>	$\text{Ni}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	38.0	5.933	8.041	283.057
<b>X = 0.8</b>	$\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	25.0	5.907	8.127	283.556
<b>X = 0.9</b>	$\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$	Tetragonal	25.0	5.820	8.374	283.621
<b>X = 1.0</b>	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	Cúbica	21.0	8.304	---	572.540

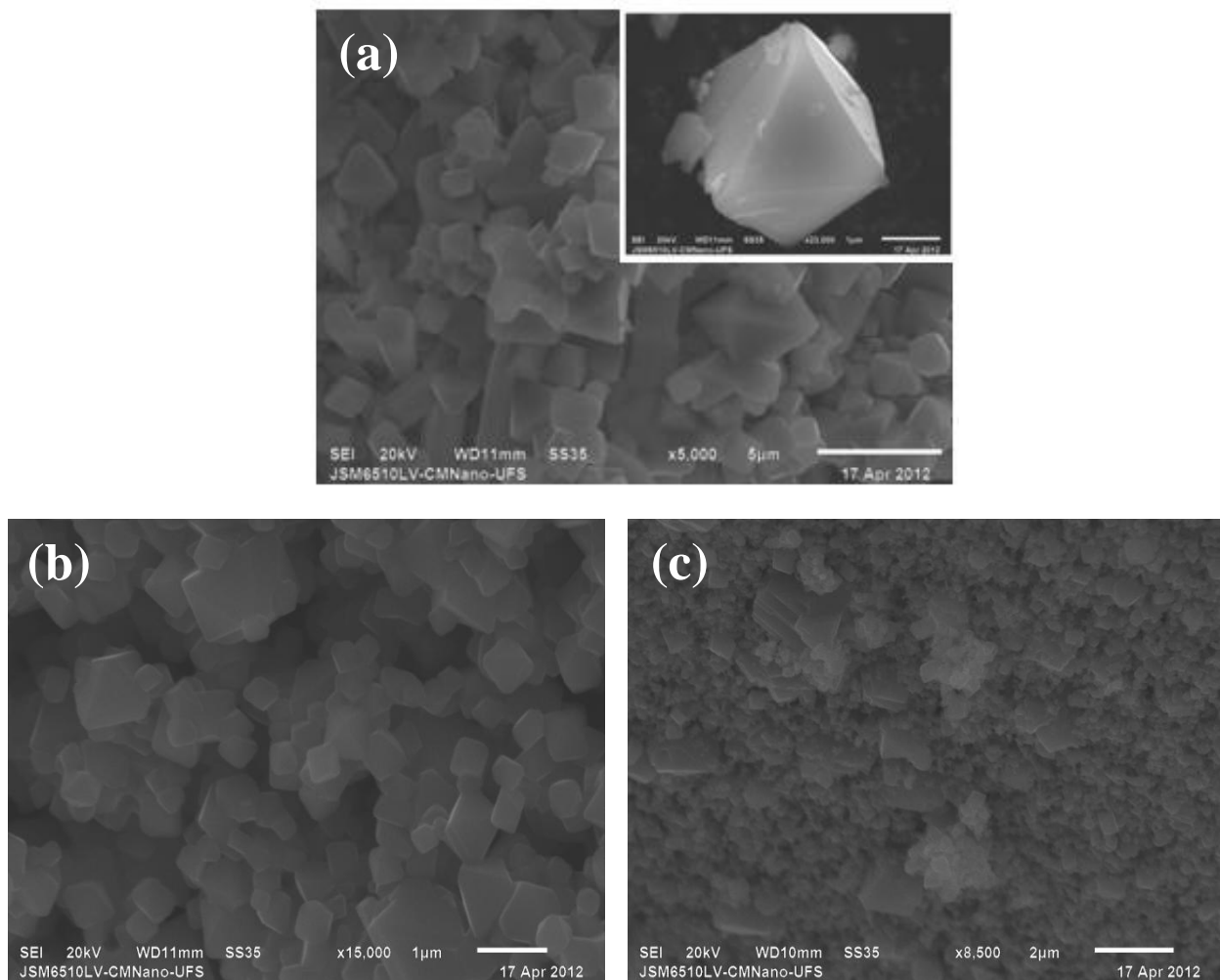
Na figura 4.17 é mostrada a variação dos parâmetros de rede do sistema  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$  dopado com Ni ( $0 < x < 1$ ). Neste resultado, destacamos as duas regiões de

fases diferentes: tetragonal e cúbica. Os valores para as menores concentrações não apresentam grandes mudanças. Esta estabilidade nos valores dos parâmetros de rede para as amostras com concentrações menores que 90% de Ni pode estar relacionada ao grau de percolação que a matriz de NiO possui.



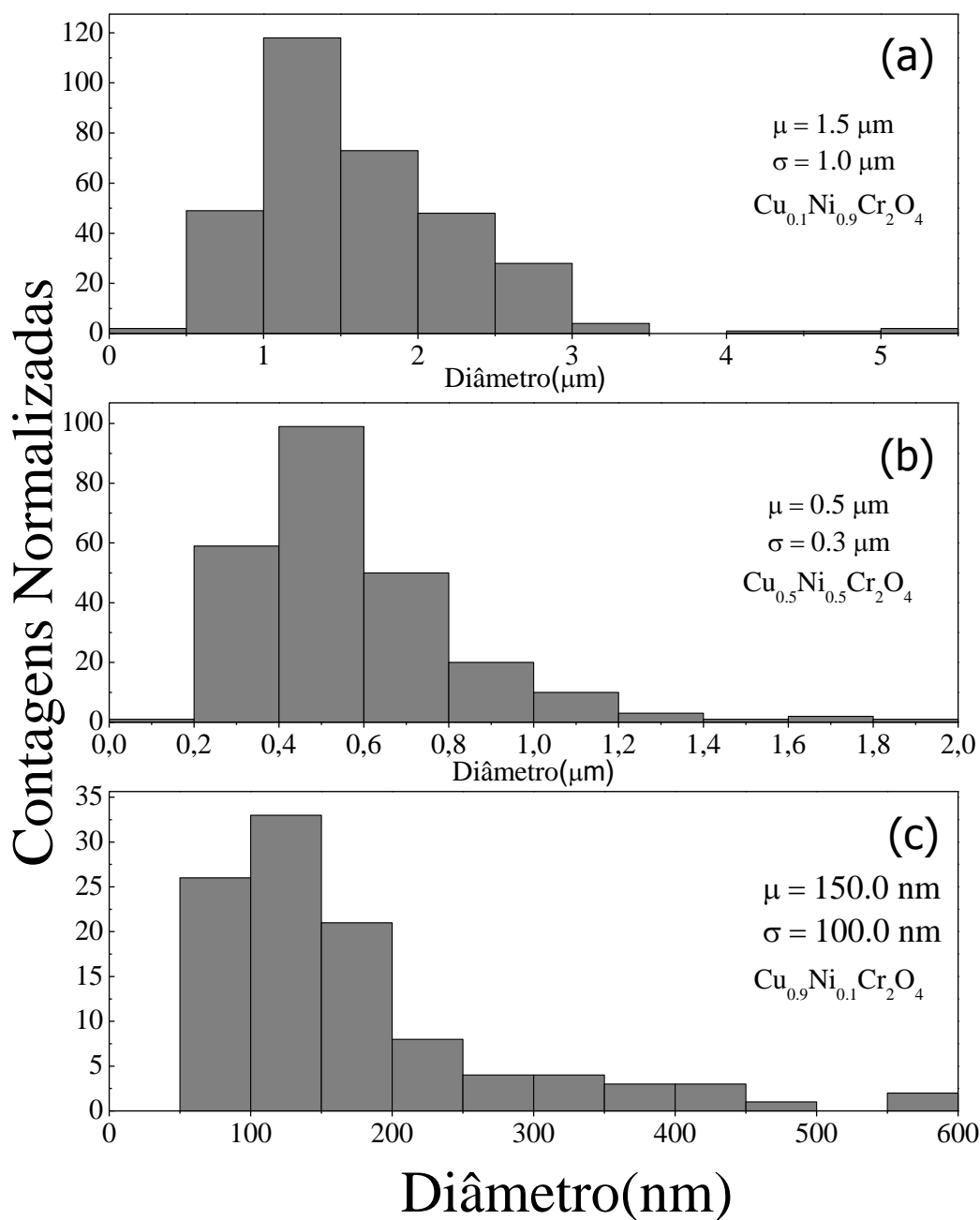
**Figura 4.17:** Curva dos parâmetros de rede do sistema  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

A figura 4.18 mostra as imagens de MEV da série  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , para  $\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , respectivamente. Podemos observar que as partículas não apresentam uma morfologia bem definida, porém uma boa parte da população apresenta forma bi-piramidal. Claramente, observamos as imagens de MEV para o sistema  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$  tem seu diâmetro médio das partículas aumentado com a inserção do dopante Ni. Os histogramas na Figura 4.19 mostram uma variação diâmetro médio das partículas com o aumento da concentração de Ni no sistema.



**Figura 4.18:** Imagens de MEV das amostras com dopagem de (a) 10%, (b) 50% e (c) 90% de Ni.

A análise do histograma da distribuição de tamanho (Fig.4.19) mostra que a população de grãos possui uma larga distribuição de partículas e que a adição do Ni no sítio aumenta o tamanho das partículas.



**Figura 4.19:** Histogramas das distribuições de tamanhos (a)  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$  e (c)  $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ . O diâmetro médio ( $\mu$ ) e dispersão de tamanho ( $\sigma$ ) são indicados nos gráficos.

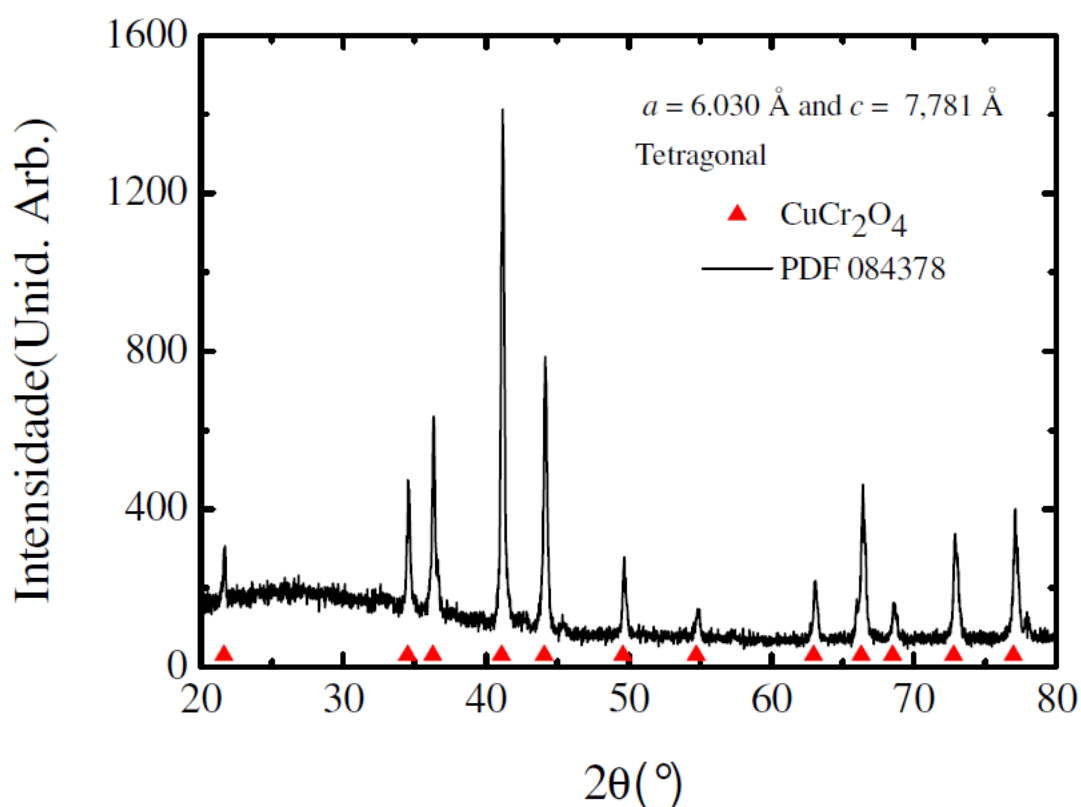
A evolução da distribuição de tamanho, tal como apresentado na fig. 4.18, com o surgimento de uma população de nanopartículas com tamanhos maiores neste sistema, pode ser associado ao crescimento superficial das partículas por conta da alta temperatura de calcinação.

#### 4.4 Medidas de Difração de Raios X das amostras Massivas

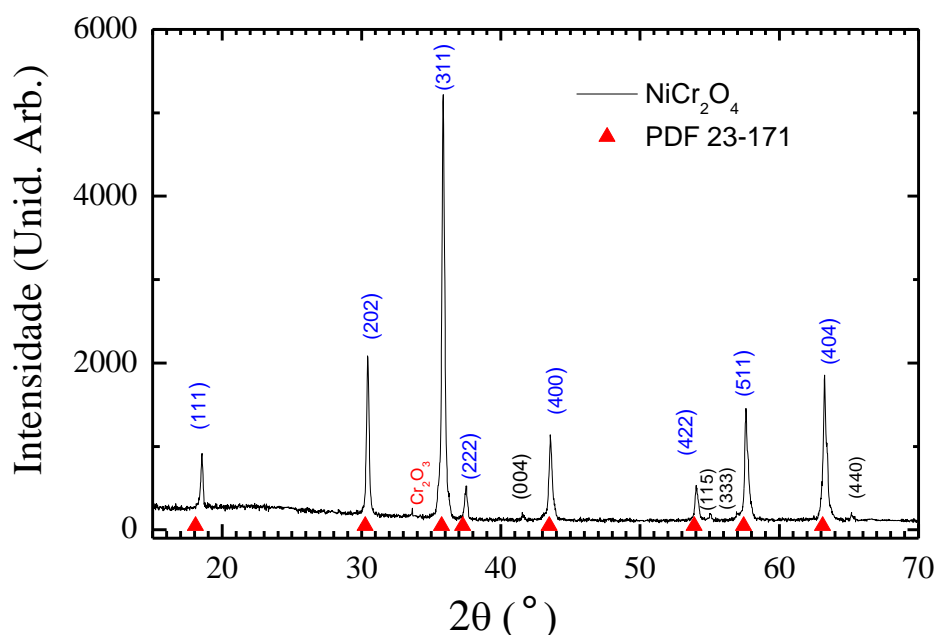
Nas figuras 4.20 e 4.21, são mostrados alguns dos padrões de difração de raios X em pó das cromitas  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  à temperatura ambiente, respectivamente.

Para a amostra pura o material apresenta-se numa única fase estrutural desejada, a temperatura ambiente o composto  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  é do tipo tetragonal, seus parâmetros de rede são  $a = 8.028 \text{ \AA}$  e  $c = 8.430 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $I4_1/amd$  em concordância com os valores reportados [9].

Além do padrão desta figura são mostrados também os índices de Miller associados aos picos de difração para o padrão o  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [9].



**Fig. 4.20** – Padrão de DRX da amostra  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  à temperatura ambiente.



**Fig. 4.21** – Padrão de DRX da amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  à temperatura ambiente.

A figura 4.5 ilustra o padrão de difração de raios X (DRX) da amostra pura de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , o material apresenta-se numa única fase estrutural desejada 1:2:4, do tipo cúbicas de estrutura espinélio normal pertencendo ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , característica do composto [84].

## 4.5 Medidas da Magnetização dc e ac

No nosso trabalho, os métodos de coprecipitação e reação de estado sólido foram aplicados para preparar os sistemas de  $\text{ACr}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$  e  $\text{Ni}$ ). Neste tópico apresentamos e discutimos, as medidas de magnetização dc e ac em duas das cromitas sintetizadas pela técnica reação de estado sólido, as quais se apresentam na forma “Bulk” (massiva). Realizamos medidas de magnetização nas cromitas  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  em forma massiva utilizando um magnetômetro comercial com detecção Squid localizado no DFI-UFS, o mesmo foi descrito no capítulo 3. Não realizamos medidas nas cromitas  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  em forma massiva porque já foram medidas numa dissertação anterior [93]. Infelizmente não apresentamos medidas de magnetização nas amostras obtidas pelo método da coprecipitação por causa de problemas de ordem técnico com o magnetômetro. Isto impossibilitou um de nossos objetivos principais que era a

comparação das propriedades magnéticas entre cromitas com dimensões micrométricas e nanométricas. Nossa proposta era acompanhar a evolução das propriedades magnéticas de sistemas com frustração geométrica quando o tamanho das partículas é nanométrica e com os dados da magnetização fazer um diagrama de fases para todas as substituições propostas nos sistemas  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

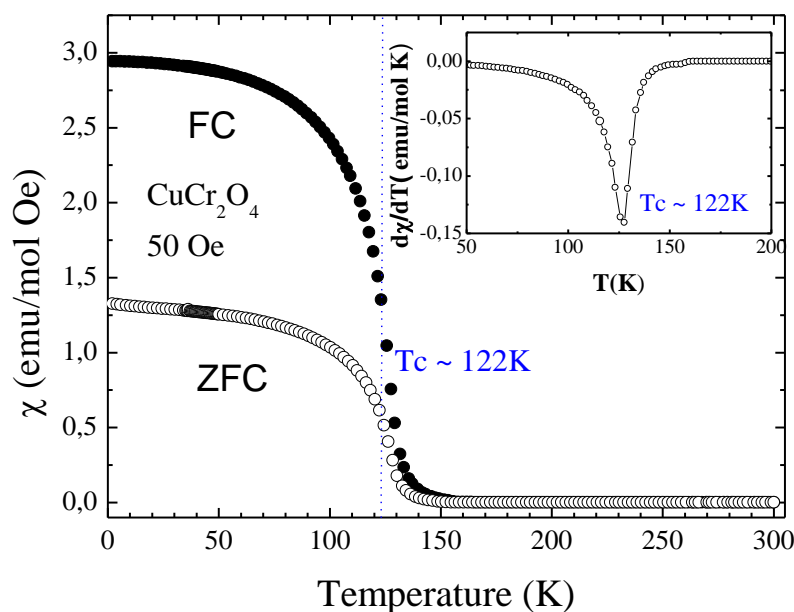
A seguir os dados de magnetização na amostra massiva de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e posteriormente apresentamos os dados experimentais da magnetização no composto  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

### 4.5.1 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$

O espinélio  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  é cúbico acima de 873 K [94] [95], com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  ocupando os sítios tetraédricos e os íons  $\text{Cr}^{3+}$  preenchendo os sítios octaédricos. Na fase cúbica, o campo cristalino tetraédrico desdobra o nível de energia  $d^9$  de  $\text{Cu}^{2+}$  resultando em um subnível excitado  $t_2$  triplamente degenerado e um subnível  $e_g$  de baixa energia totalmente ocupado [96]. A distorção dos tetraedros  $\text{CuO}_4$  levanta a degenerescência orbital do nível  $t_2$ , e quando estas distorções são coerentes, a simetria de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  é reduzida de cúbica  $Fd3m$  para tetragonal  $I4_1/amd$  [90]. Estudos magnéticos de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  mostram que esta cromita é ferrimagnética abaixo de 135 K. A estrutura magnética no estado ordenado é triangular com  $\text{Cr}^{3+}$  nos planos  $\{001\}$  alinhados paralelamente, mas formando um ângulo com os íons  $\text{Cr}^{3+}$  em planos adjacentes. Os íons  $\text{Cu}^{2+}$  se alinham antiparalelamente ao momento líquido das subredes de  $\text{Cr}^{3+}$ , formando uma estrutura magnética composta por triângulos de spins.

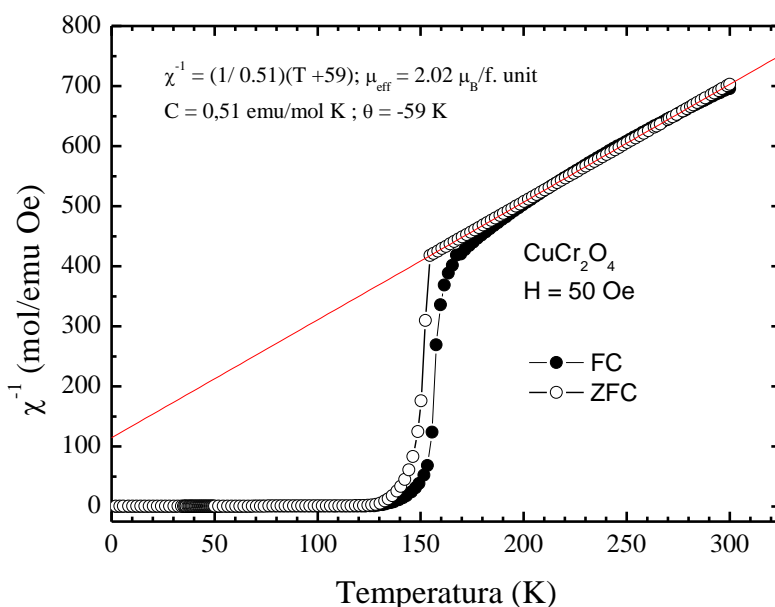
A dependência da magnetização  $dc$  com a temperatura das amostras foi medida nos modos de resfriamento a campo zero (Zero Field Cooled - ZFC) e resfriamento com campo (Field Cooled - FC), usando um magnetômetro com sensor de Interferência Quântica Supercondutora (Superconducting Quantum Interference Device - SQUID, da Quantum Design), localizado no departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. No modo ZFC, as amostras foram resfriadas de 300K a 2K na ausência do campo magnético  $dc$ , em sequência, aplica-se um campo magnético em 2K e os dados de magnetização são coletados com o aumento da temperatura. No modo FC, as amostras foram resfriadas de 300K na presença do campo. Em ambos os modos FC e ZFC os campos foram os mesmos.





**Figura 4.22:** Dependência da susceptibilidade magnética dc com a temperatura da  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  para medidas no modo ZFC (símbolos abertos) e FC (símbolos fechados) com um campo aplicado de 50 Oe. Intercaladamente esta a primeira derivada com a susceptibilidade do  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [97].

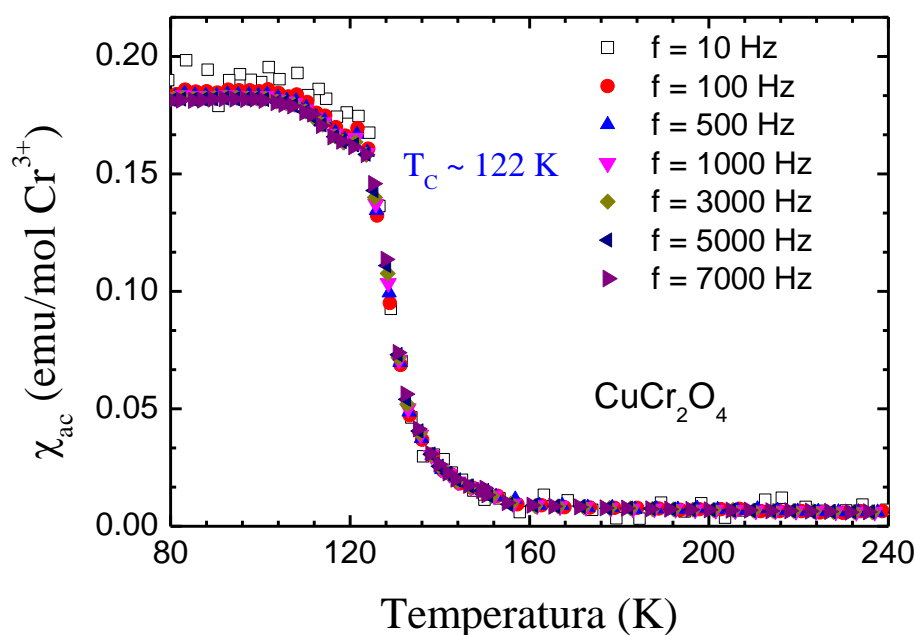
Na figura 4.22 apresentamos a susceptibilidade magnética dc ( $\chi$ ) para a  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  como uma função da temperatura em um campo magnético aplicado de 50 Oe. As curvas ZFC e FC, mostram um comportamento de um típico ferromagnético, onde a susceptibilidade diminui com o aumento da temperatura, em que acima de  $T_c$  o ordenamento e quebrado.



**Figura 4.23:** Dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . A linha sólida representa o ajuste com a lei de Curie - Weiss [97].

A bifurcação entre as curvas ZFC e a FC é devida ao movimento das paredes de domínio magnético ou a diferença que surge da anisotropia magneto cristalina, em vez de uma transição vidro spin, como usualmente se pensa. Medidas no modo ZFC, apresentam uma estrutura de domínios em baixas temperaturas é diferente da estrutura de domínios em altas temperaturas, a estrutura de domínios é ajustada de baixas temperaturas para temperaturas altas sobre um aumento gradativo de temperatura. Quando a medida é feita no procedimento FC, os domínios mantêm a configuração de alta temperatura de 2 a 300 K. Quando um campo magnético forte é aplicado nos procedimentos ZFC e FC as curvas colapsam sem exibir irreversibilidade. A temperatura de ordenamento ( $T_C \approx 122\text{K}$ ) foi definido como a temperatura onde a primeira derivada da susceptibilidade com a temperatura  $d\chi/dT$  possui um máximo (destaque da Figura 4.22 ). Este valor da temperatura de ordenamento está ligeiramente abaixo com o valor obtido de 135 K por outros autores em amostras de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  na forma "bulk" [98] [99].

A Figura 4.23 mostra a dependência com a temperatura do inverso da susceptibilidade magnética  $\chi^{-1}$  da cromita  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Pode-se observar que  $\chi^{-1}$  segue um comportamento hiperbólico característico de sistemas ferrimagnéticos [2]. Os dados experimentais na região paramagnética foram ajustados usando a lei de Curie-Weiss (Capítulo 2)  $\chi^{-1} = \frac{T - \theta}{C}$ . Na Fig. 4.23 a linha solida representa este ajuste dos dados acima de 250 K. A temperatura paramagnética de Curie foi obtida pela extrapolação desta linha reta até o eixo da temperatura dando  $\theta = -59\text{K}$ .

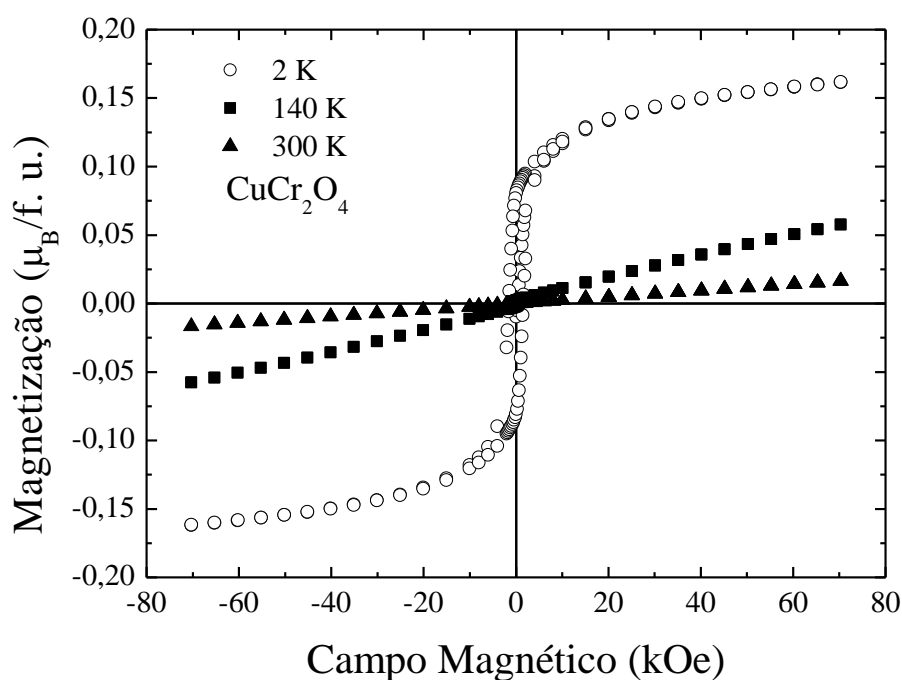


**Figura 4.24:** Dependência da parte real da susceptibilidade  $ac$  com a temperatura para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  em diferentes frequências [97].

A figura 4.24 mostra a dependência com a frequência da parte real  $\chi_{ac}$  da susceptibilidade  $ac$ . Da variação da temperatura de  $\chi_{ac}$  vemos a transição paramagnética para ferrimagnética próximo de 122K seguido por uma protuberância. Não havendo mudança no pico de temperatura com a variação de frequência para a parte real e imaginária.

A independência com a frequência da transição magnética evidencia uma pequena quantidade de desordem nestas amostras. Estas medidas reforçam as evidências de uma região de coexistência ferrimagnética e antiferromagnética em um composto de composição mista.

Na figura 4.25, nós mostramos a dependência da magnetização ( $M$ ) com o campo ( $H$ ) em 2K, 140K e 300K. A isoterma em 2K indicam que a amostra apresenta uma natureza tipicamente ferrimagnética, caracterizada um aumento agudo de  $M$  até alcança o nível de saturação próximo de 40 KOe.



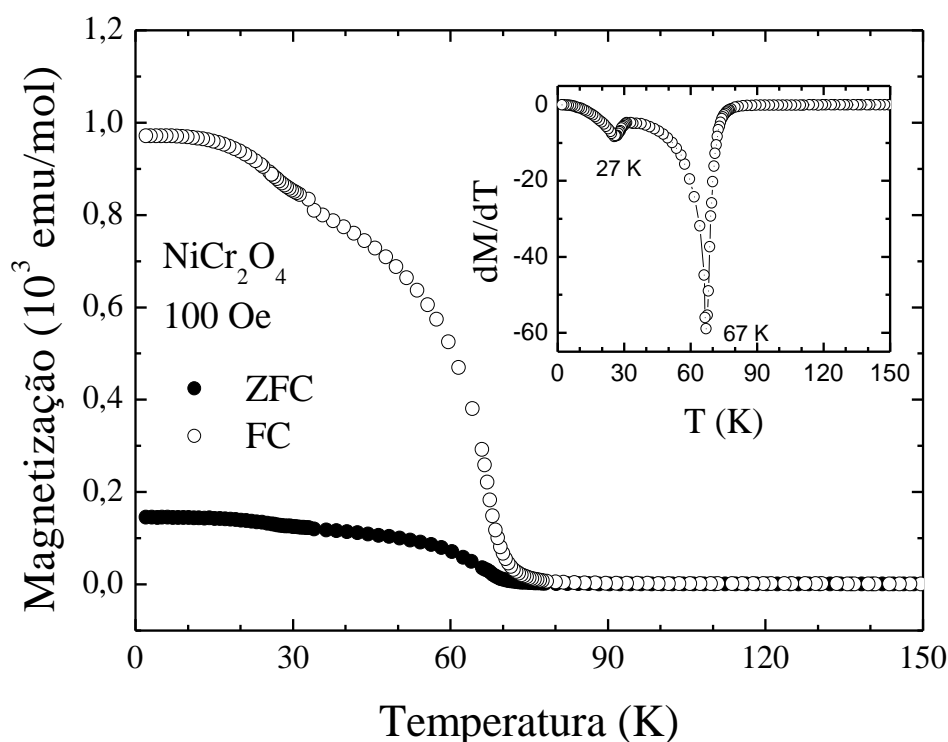
**Figura 4.25:** Dependência do Campo de magnetização para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  em 2K, 140K e 300K [97].

O valor do momento magnético de saturação ( $M_s$ ) da cromita  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  foi determinado da extrapolação de dados  $M(H)$  para altos campos atingindo a intersecção do eixo  $M$  em  $H=0$ . Resultando em um momento magnético médio de  $0,15\mu_B$  por fórmula unitária em 2K o qual é menor que o esperado do ordenamento ferrimagnético dos íons  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ . O campo coercivo de aproximadamente 2.0 KOe. Enquanto que em temperaturas de 140 K a 300K o comportamento linear da curva  $M$  vs.  $H$  é observada, atribuído para um regime paramagnético. O modelo de Néel para o antiferromagnetismo prediz um momento de saturação de  $5 \mu_B$  /f.u. por fórmula unitária na  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . O baixo momento é devido ao posicionamento triangular dos spins, a subrede  $\text{Cu}^{2+}$  forma pares antiferromagneticamente com o momento de rede da subrede  $\text{Cr}^{3+}$  criando uma configuração triangular de spins.

#### 4.5.2. $\text{NiCr}_2\text{O}_4$

O ferrimagneto  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  cristaliza-se na estrutura espinela normal; com os íons magnéticos  $\text{Ni}^{+2}$  ocupando os sítios A e os íons  $\text{Cr}^{+3}$  ocupando o sítio B, de forma semelhante a cromita  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Na Figura 2.8 do Cap.2 é mostrada e discutida a célula unitária primitiva da estrutura espinela normal juntamente com os sítios da célula. A

dependência da magnetização com a temperatura da  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  sobre um campo magnético de 100 Oe é mostrada na fig. 4.26. Nesta são observadas duas transições magnéticas em  $T_c \approx 75\text{K}$  e  $T_s \approx 30\text{K}$ , em boa concordância como resultados reportados na literatura [100]. Um único modelo de estrutura magnética próximo de  $T_s$  foi proposto a partir de medidas de difração de nêutrons e magnetização DC [101],  $T_s$  é uma temperatura de transição para a qual o composto torna-se uma estrutura espiral ferrimagnética, sendo este ordenamento diferente dos ordenamentos espirais usualmente observados em cromitas espinelas. A cromita  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  com estrutura espinélio normal apresenta uma transição estrutural da simetria cúbica para tetragonal em  $\sim 310\text{K}$  devido ao efeito Jahn-Teller nos íons  $\text{Ni}^{+2}$  no sítio tetragonal. Em nosso trabalho conseguimos observar esta transição em temperatura ambiente no sistema  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  através da dopagem com Ni, como já discutimos anteriormente.

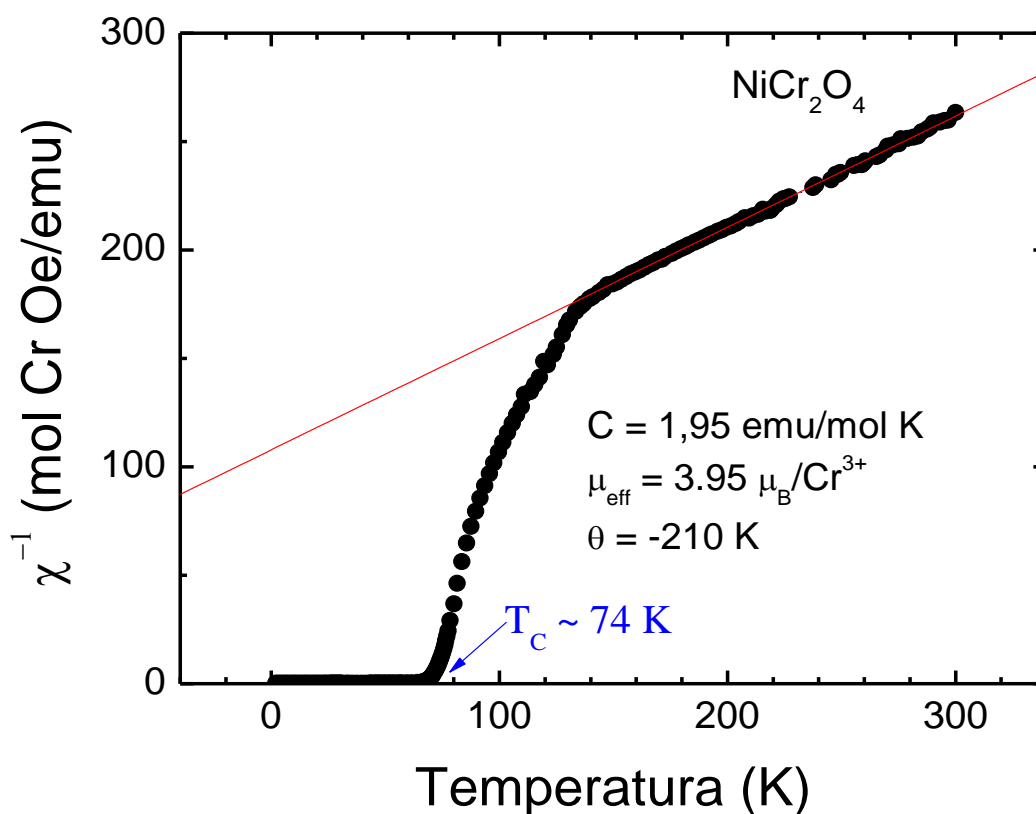


**Figura 4.26:** susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético de 100 Oe da amostra policristalina  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Intercaladamente esta a primeira derivada com a susceptibilidade.

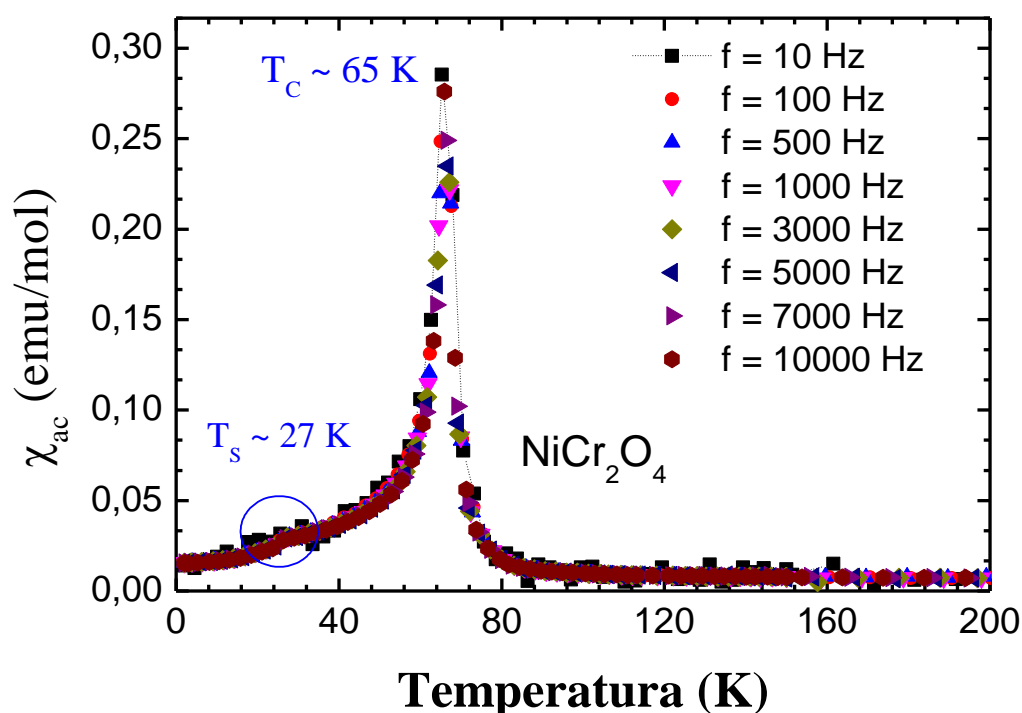
A bifurcação entre a ZFC e a FC é devido a efeito discutido anteriormente, relacionando-se ao movimento das paredes de domínios magnéticos ou a diferença surge da anisotropia magneto cristalina, a qual é esperado como resultado de uma transição vidro spin. A amostra de cromita  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  exibe duas transições magnética, sendo a

primeira um ordenamento ferrimagnético próximo de  $T_c \sim 68-70\text{K}$  e outra transição magnética em  $T_s = 27\text{K}$ . As temperaturas de ordenamento foram definidas como a temperatura onde  $d\chi/dT$  possui um máximo (como da Figura 4.19) com uma boa concordância com o valor "bulk" dado pela literatura [100] [91].

A fig. 4.27 mostra o inverso da susceptibilidade magnética. Próximo de  $T_c$ , a curva  $T - \chi^{-1}$  é aproximadamente representada por uma hipérbole, o que indica que a  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  possui um comportamento ferrimagnético próximo de  $T_c$ . A linha sólida é o ajuste dos dados de  $\chi^{-1}$  usando a lei de Curie-Weiss. A assintótica temperatura paramagnética de Curie é obtida pela extrapolação desta linha reta até o eixo- $T$  dando  $\theta = -210\text{K}$ .

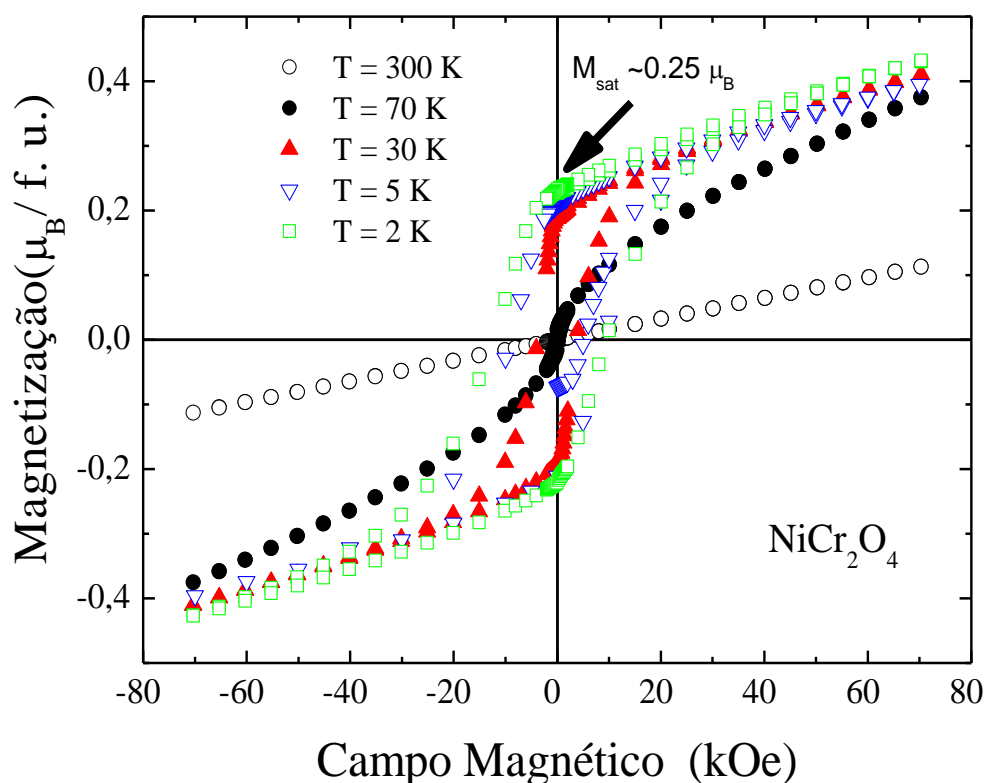


**Figura 4.27:** curvas do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético de 100 Oe aplicado paralela para  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . A linha sólida representa o ajuste com a lei de Curie - Weiss.



**Figura 4.28:** Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética  $ac$  para diversas frequências na amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

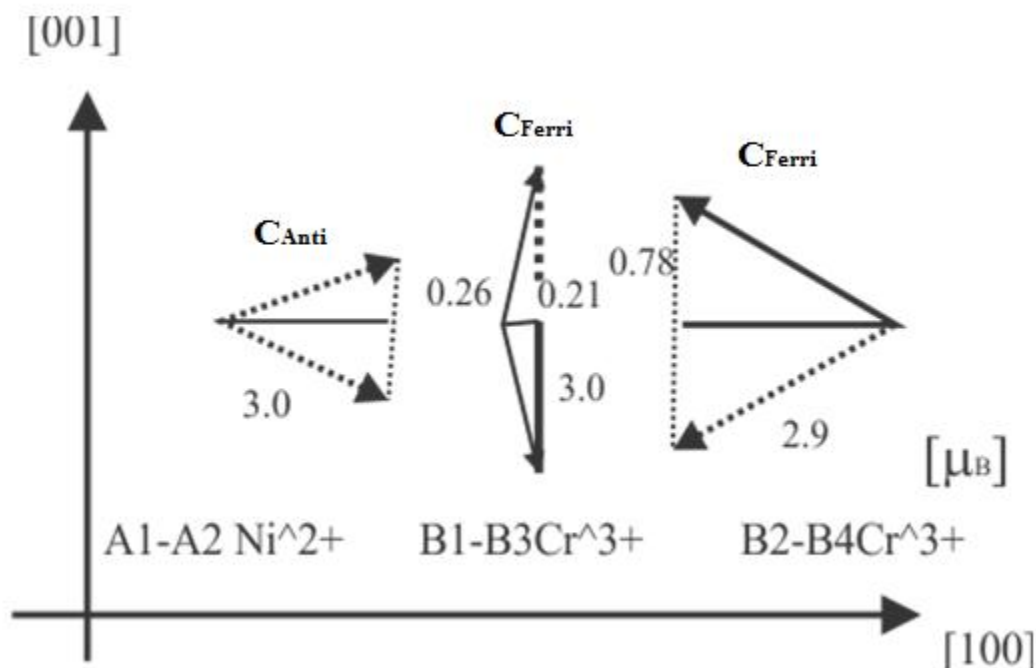
A figura 4.28 mostra a dependência com a temperatura da susceptibilidade  $ac$  em função da temperatura da amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  para as frequências 10 Hz, 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 3 kHz, 5 kHz, 7 kHz e 10 kHz e um campo de excitação de 10 Oe. A curva com todas as frequência apresenta um pico a 27 K e outro mais agudo em 65K, referentes as transições já discutida acima, à medida que a frequência aumenta os picos e o valor da susceptibilidade permanece inalterado, o que faz com que desconsideremos qualquer comportamento vidro de spin.



**Figura 4.29:** histerese magnética para as temperaturas em 2K, 5K, 30K, 70K e 300K. Ambas as curvas foram obtidas quando o campo magnético foi aplicado paralelamente a  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Na figura 4.29, nós mostramos a dependência da magnetização ( $M$ ) com o campo ( $H$ ) em 2, 5, 30, 70 e 300K. As isothermas em 2K e 30K indicam que a amostra apresenta uma natureza tipicamente ferrimagnética, caracterizada um aumento agudo de  $M$  até alcança o nível de saturação próximo de 40 KOe. O valor do momento magnético de saturação ( $M_s$ ) da  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  foi estimado da extrapolação de dados  $M(H)$  para altos campos atingindo a intersecção do eixo  $M$  em  $H=0$ . Resultando em um momento magnético médio de  $0.25\mu_B$  por fórmula unitária em 2K o qual é um pouco menor que o valor *Bulk* ( $0.5 - 0.8 \mu_B$  /f.u.) e campo coercivo de aproximadamente 12.0 KOe. Enquanto que em temperaturas de 70 K a 300K o comportamento linear da curva  $M$  vs.  $H$  é observado, atribuído para um regime paramagnético.





**Figura 4.30:** Modelo da estrutura magnética da amostra  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  próximo de  $T_s=31\text{K}$ , proposto por [100].

A figura 4.30 mostra o modelo de estrutura magnético, proposto por TOMIYASU. Das medidas de magnetização obtivemos uma magnetização espontânea de  $0.25 \mu_B$ / fórmula unitária, consistente com o valor reportado pelo modelo de  $0.30 \mu_B$ / fórmula unitária.

A magnetização de saturação em 2K é de  $0.25 \mu_B$ / fórmula unitária, a qual é abaixo do valor esperado para a contribuição do  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3.0 \mu_B$ ) e  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3.0 \mu_B$ ), que dá um valor esperado para a magnetização espontânea de  $1.2 \mu_B$ / fórmula unitária. Analisando as interações de troca atuantes na cromita de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , a formação de uma estrutura magnética não colinear na subrede B devido a interação de troca direta negativa BB  $\text{Cr}_B^{3+} - \text{Cr}_B^{3+}$  a qual é contrária a interação de troca indireta negativa AB  $\text{Ni}_A^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}_A^{2+}$ . A somatória da componente longitudinal do momento magnético no sítio-A ( $\text{Ni}^{2+}$ ) é maior do que a do sítio-B ( $\text{Cr}^{3+}$ ), o que é compatível com a diminuição na magnetização medida em 2K. [102].

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos para os sistemas  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  indicam que o método da co-precipitação foi mais eficiente para as amostras  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Para a amostra  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  a síntese de estado sólido apresenta-se como o melhor método de preparação. Das análises de difração de raios X, refinamento Rietveld e de microscopia de varredura observamos que estes espinélios possuem partículas com tamanho nanométricos (18 à 55nm).

A análise por microscopia eletrônica da Varredura permitiu determinar a morfologia e o tamanho médio das partículas produzidas. A maioria das partículas possuem uma forma bipiramidal para a amostra de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , já para as amostras  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  temos uma morfologia semelhante a cubos e no caso da  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  a forma dos grãos não é bem definida. Foi verificada ocorrência de um aumento no tamanho médio das partículas com o aumento da temperatura de calcinação. A variação dos parâmetros de rede para o sistema  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  com ( $0 \leq x \leq 1$ ), permitiu identificar duas regiões com simetria diferentes, a tetragonal e a cúbica. Para as amostras de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e suas substituições por Ni as simetrias cristalinas são tetragonais devido ao efeito Jahn-Teller nos tetraedros de oxigênio. Já para  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  a simetria é cúbica à temperatura ambiente. Observamos também que todo o sistema de  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  com ( $0 \leq x \leq 1$ ) possui padrões de difração de raios x similares (simetria cúbica e grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ), confirmados por refinamento Rietveld.

As cromitas  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  à temperatura ambiente possuem uma estrutura cristalina tetragonal distorcida, grupo espacial  $I4_1/amd$ , com razão entre os parâmetros de rede  $c/a < 1$  e  $c/a > 1$ , respectivamente. A distorção é causada pelo efeito Jahn-Teller dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  que achatam ou alongam o tetraedro formado pelos íons de oxigênio circundantes.  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formam uma solução sólida completa para a série  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

As medidas magnéticas apresentam resultados para as Cromitas  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ligeiramente semelhantes. Em resumo, a nossos resultados de  $\chi(T)$  para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , mostram uma temperatura de ordenamento ferrimagnético em  $T_c \approx 122\text{K}$ , e um momento magnético médio de  $0.15\mu_B$  por fórmula unitária em 2K, devido sua estrutura ferrimagnética anti-colinear. A fase ferrimagnética dessa amostra não apresenta um comportamento vidro de spin como observado em outras cromitas com geometria frustrada. Os resultados obtidos para a cromita  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  mostram duas transições magnéticas em  $T_c \approx 75\text{K}$  e  $T_s \approx 30\text{K}$ , uma relacionada a uma componente ferrimagnético (longitudinal) e outra a componente antiferromagnética (transversal) e um momento magnético médio de  $0.25\mu_B$  por fórmula unitária em 2K a qual é abaixo do valor esperado para a contribuição do  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3.0\mu_B$ ) e  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3.0\mu_B$ ), fato que ocorre possivelmente pelo fato da somatória da componente longitudinal do momento magnético no sítio-A ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ser maior do que a do sítio-B ( $\text{Cr}^{3+}$ ), o que é causado pela diminuição na magnetização medida em 2K.

## PERSPECTIVAS

As perspectivas serão apresentadas como proposta de continuidade a alguns estudos ainda não finalizados, que são citados a seguir:

Produzir as mesmas crômitas desse estudo por outras técnicas de síntese tais como o método dos precursores poliméricos e síntese com microondas, visando partículas de tamanhos menores e um melhor controle na distribuição de tamanhos.

Estudar detalhadamente a transição estrutural no sistema  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  na região de dopagem de  $1.0 > x > 0.9$ , visando mostrar exatamente onde ocorre a transição da estrutura tetragonal para cúbica.

A preparação dos sistemas  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  em forma monocristalina é um próximo desafio, pois assim, será estudar as anisotropias envolvidas e estabelecer o diagrama de fase análogo ao apresentado para as amostras policristalinas.

É desejável fazer medidas de magnetização nas nanopartículas destes sistemas  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ , e comparar com as propriedades das amostras *bulk*. O efeito de tamanho entra como outro parâmetro nestas amostras geometricamente frustradas.

Substituições por íons magnéticos nos sítios tetraédricos podem ser também explorados e assim construir outros diagramas que ajudem a entender estas classes de sistemas.

Realizar medidas de utilizando o aparelho PPMS (*Physical Property Measurement System*), para determinar resistividade, calor específico, entre outras propriedades para uma melhor caracterização do material.

Medida de ressonância paramagnética eletrônica, disponível no Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos - GPOMS, Campinas – SP, para acompanhar a ressonância do íon Cr em todo o sistema.

Fazer medidas de constante dielétricas, dos sistemas  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ , para verificar se os valores da constante dielétrica dos compostos são elevadas.

## REFERÊNCIAS

1. BALTZER, P. K. et al. Exchange Interactions in Ferromagnetic Chromium Chalcogenide Spinels. **Physical Review B**, v. 151, p. 367- 377, 1966.
2. B, G. J. **Magnetism and Chemical Bond**. New York: Wiley, 1963.
3. C. CANTALINI, M.. F. G. F. A. M.. P. Microstructure and electrical properties of Si-doped a-Fe2O3 humidity sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 15, p. 293-298, 1993.
4. M. PELINO, C. C. A. C. C. Microstructure and electrical properties of an a -hematite. **Sensors and Actuators B**, 7, 1992. 464-469.
5. L.MANCIC1, Z. M. P. V. C. M. A. O. M. Morphology, Structure and Nonstoichiometry of ZnCr2O4. **sensors**, 3, 2003. 415-423.
6. PLUMIER, R.; LECOMTE, M.; SOUGI, M. Observation d`une phase magnétique ordonnée a courte distance dans le spinelle normal ZnCr2O4. **Le Journal de Physique**, v. 38, p. 149-151, 1977.
7. HEILMANN, E. J. W. V. A. E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel. **The Journal fo Chemical Physics**, v. 15, p. 174-180, 1947.
8. PRINCE, E. Structure of Nickel Chromite. **Jounal of Applied Physics**, v. 32, p. 68S-69S, 1961.
9. OLIVIER CROTTAZ, F. K. A. H. S. Jumping crystals of the spinels NiCr2O4 and CuCr2O4. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7(1), p. 143–146, 1997.
10. LACROIX, C.; MENDELS, P.; MILA, F. **Introduction to Frustration Magnetism**. [S.l.]: Springer, 2011.
11. GUIMARÃES, A. P. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. [S.l.]: Wiley , 1998.
12. BRADY, H. & J. **Química Geral**. 2. ed. [S.l.]: LTC, v. 1, 1986.
13. REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2.ed. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
14. S.BLUNDELL. **Magnetism in Condensed Matter**. [S.l.]: Oxford, 2001.
15. NUSSENZVEIG, H. M. **Eletromagnetismo, Curso de Física Básica**. [S.l.]: Blucher, 1997.

16. LACHEISSERIE, É. D. T. D.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. **Magnetism Fundamentals**. [S.l.]: Springer, 2005.
17. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. ed. New Jersey: Wiley, 2009.
18. DA SILVA, J. C. Caracterização Magnética dos sistemas DyRhLn5 e DyRhGa8, São Cristovão, 2011. 68f.
19. PEDRA, P. P. Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas do Sistema Cu<sub>1-x</sub> MxO (M = Fe, Ni, Al e Zn)., São Cristovão, 2011. 87f.
20. NOVAK, M. A. **Introdução ao magnetismo**. IF- UFRJ. Rio de Janeiro, p. 13f. 1999.
21. KLEIN, C. & H. J. **Manual of Mineralogy**. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 372-398 p.
22. B. L. AHUJA, A. D. N. L. H. S. T. N. E. R. Reversal of orbital magnetic moment on substitution of Bi in multiferroic Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>: A magnetic Compton scattering study. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 97, p. 212502-1-3, 2010.
23. WELLS, A. F. **Structural Inorganic Chemistry**. 5th ed. ed. Oxford: Oxford University Press, Oxford, 1984.
24. J. HEMBERGER, 1. T. R. H.-A. K. V. N. F. M. A. P. V. T. A. A. L. Spin-Driven Phonon Splitting in Bond-Frustrated ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 97, p. 087204-1-4, 2006.
25. S.-H. LEE, C. B. W. R. G. G. Q. H. Emergent excitations in a geometrically frustrated magnet. **Nature**, v. 418, p. 856-858, 2002.
26. J. HEMBERGER, H.-A. K. V. N. V. T. A. A. L. Colossal magnetostriction and negative thermal expansion in the frustrated antiferromagnet ZnCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. **Condensed Matter > Materials Science**, p. 1-5, 2006. Cite as: arXiv:cond-mat/0607811v1 [cond-mat.mtrl-sci].
27. V. TSURKAN, J. H. A. K. H.-A. K. V. N. P. L. S. W. V. Z. A. A. L. Experimental evidence for competition between antiferromagnetic and ferromagnetic correlations in HgCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 73, p. 22442-1-8, 2006.
28. J. HEMBERGER, P. L. R. F. H.-A. K. V. N. Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. **Nature**, v. 434, p. 364-367, 2005.
29. S. WEBER, 1. P. L. R. F. J. H. V. T. A. A. L. Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in HgCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 96, p. 157202-1-4, 2006.
30. JASON S. GARDNER, M. J. P. G. A. J. E. G. Magnetic pyrochlore oxides. **REVIEWS OF MODERN PHYSICS**, v. 82, p. 53-105, 2010.

31. GREEDAN, J. E. Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides. **Journal of Alloys and Compounds** , v. 408-412, p. 444–455, 2006.
32. RAMIREZ, A. P. STRONGLY GEOMETRICALLY. **Annual Review of Materials Research** , v. 24, p. 453-480, 1994.
33. K. BINDER AND K, S. Phase transitions of a nearest-neighbor Ising-model spin glass. **PHYSICAL REVIEW B**, 14, 1976. 2142-2152.
34. MONTENEGRO, F. C. MONTENEGRO Metaestabilidade e comportamento crítico no sistema magnético aleatório  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ , Permanbuco, 1988. 113f.
35. C. M. SOUKOULIS, K. L. A. G. S. G. Irreversibility and metastability in spin-glasses. I. Ising model. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 28, p. 1495-1509, 1983.
36. SHOICHI NAGATA, P. H. K. A. H. R. H. Low-dc-field susceptibility of CuMn spin glass. **PHYSICAL REVIEW B** , v. 19, p. 1633-1638, 1979.
37. ANDERSONS, S. F. E. A. P. W. Theory of spin glasses : II. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. 6, p. 1927-1937, 1976.
38. SILVA, L. M. D. Estudo do Efeito da Substituição Química nas Propriedades Térmicas, Magnéticas e de Transporte do Composto  $\text{UGa}_2$ ., Campinas, 2003. 63f.
39. RAMIREZ, A. P. **Handbook of Magnetic Materials**. New York: Elsevier, v. 13, 2001.
40. CHALKER, R. M. A. J. T. Properties of a Classical Spin Liquid: The Heisenberg Pyrochlore Antiferromagnet. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 80, p. 2929-2932, 1998.
41. CHALKER, R. M. A. J. T. Low-temperature properties of classical geometrically frustrated antiferromagnets. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 58, p. 12 049-12 062, 1998.
42. M. J. HARRIS, S. T. B. D. F. M. T. Z. A. K. W. G. Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 79, p. 2554-2557, 1997.
43. J. N. REIMERS, A. J. B. A. A.-C. S. Mean-field approach to magnetic ordering in highly frustrated pyrochlores. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 43, p. 865-878, 1991.
44. J. N. REIMERS, J. E. G. A. M. B. Critical properties of highly frustrated pyrochlore antiferromagnets. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 45, p. 7295-7306, 1992.
45. N. P. RAJU, M. D. J. P. G. E. M. A. J. E. G. Transition to long-range magnetic order in the highly frustrated insulating pyrochlore. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 59, p. 14 489-14 498, 1999.

46. CHALKER, S. E. P. A. J. T. Order induced by dipolar interactions in a geometrically frustrated antiferromagnet. **PHYSICAL REVIEW B** , v. 62, p. 488-492, 2000.
47. MAGED ELHAJAL, B. C. R. S. A. C. L. Ordering in the pyrochlore antiferromagnet due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 71, p. 094420-1-8, 2005.
48. OLEG TCHERNYSHYOV, R. M. A. S. L. S. Spin-Peierls phases in pyrochlore antiferromagnets. **PHYSICAL REVIEW B** , v. 66, p. 064403-1-12, 2002.
49. E. F. SHENDER, V. B. C. A. P. C. W. H. Kagome Antiferromagnet with Defects: Satisfaction, Frustration, and Spin Folding in a Random Spin System. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 70, p. 3812- 3815, 1993.
50. BERLINSKY, R. M. A. A. J. Magnetic Susceptibility of Diluted Pyrochlore and  $\text{SrCr}_9\text{-9xGa}_3\text{-9xO}_{19}$  Antiferromagnets. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 83, p. 3293-3296, 1999.
51. CHALKER, T. E. S. A. J. T. Spin Freezing in Geometrically Frustrated Antiferromagnets with Weak Disorder. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 98, p. 157201-1-4, (2007).
52. MARTINHO, H. et al. Studies of the three-dimensional frustrated antiferromagnetic  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . **Journal of Applied Physics, EUA**, v. 89, p. 7050-7052, 2001.
53. B. MARTINEZ, F. S. A. A. R. L. R.-C. T. A. M. T. C. G. O. Magnetic dilution in the strongly frustrated kagome antiferromagnet  $\text{SrGa}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . **PHYSICAL REVIEW B**, v. 46, p. 10 786-10 792, 1992.
54. A. S. WILLS, A. H. S. A. M. M. T. E. M. A. Z. T. Magnetic correlations in deuteronium jarosite, a model  $S = 5/2$  Kagomé antiferromagnet. **EUROPHYSICS LETTERS**, v. 42, p. 325-330, 1998.
55. J. S. GARDNER, I. B. D. G. S.-H. L. C. B. N. P. R. A. J. E. G. Glassy Statics and Dynamics in the Chemically Ordered Pyrochlore Antiferromagnet  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 83, p. 211-214, 1999.
56. CHIEKO, Y. Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia por precipitação em MgO e aplicação no sistema  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ , São Paulo , 2004. 90f.
57. LINDA J. COTE, A. S. T. . A. P. W. Z. J. Z. Continuous hydrothermal synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **Fluid Phase Equilibria** , v. 210, p. 307-317, 2003.
58. C.N. CHINNASAMY, M. S. B. J. P.-P. K. S. A. K. T. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 80-83, 2003.
59. D.K. KIM, Y. Z. W. V. K. V. R. M. M. Synthesis and characterization of surfactant-coated.



- Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 30-36, 2001.
60. CHEN YF, S. S. Coprecipitation synthesis of a superconductor via multi-precipitant. **JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY**, v. 47, p. 307-314, 2000.
61. V. BLASKOV A, V. P. B. V. R. B. L. M. M. C. B. M. D. Magnetic properties of nanophase CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 162, p. 331-337, 1996.
62. S.R. JANASI, M. E. F. J. G. L. D. R. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 238, p. 168-172, 2002.
63. WUNDERLICH, B. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**. 2. ed. Califórnia: Springer, v. 1, 1997.
64. MENESES, C. T. D. Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X, Fortaleza, CE, 2007. 143f.
65. WENDLAND, W. W. M. **Thermal Analysis**. 3ed. ed. New York: John Wiley, 1986.
66. BRITTAİN, H. Chapter 7: Basics of X-ray Diffraction. In: BRITTAİN, H. **Comprehensive Analytical Chemistry**. [S.l.]: Scintag Inc. , 1999. p. 7.1-7.25.
67. KITEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8.ed. ed. [S.l.]: Editora LTC, 2006.
68. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Florida: Saunders, 1976.
69. R. A. YOUNG, A. C. L. A. C. O. P.-S. **“User’s guide to program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X ray and neutron powder diffraction patterns**. [S.l.]: [s.n.], 2000.
70. GOBBO, L. A. Os compostos do Clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld, São Paulo, 2003. 157f.
71. POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal-structures using power X-ray-diffraction data. **Reviews in Mineralogy**, p. 277-308, 1989.
72. GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland, São Paulo, 2009. 251.
73. AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.
74. GOLDSTEIN, J. I. E. A. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis – A Textbook for Biologist, Materials and Geologists**. New York: Plenum Press, 1992.
75. MEDEIROS, Â. M. D. L. Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do

- método sol-gel protéico, Fortaleza,CE, 2007. 99f.
76. BOLZAN, M. D. S. Modelagem computacional da corrente crítica em supercondutores policristalinos do tipo HgRe122, Vitoria, 2010. 71f.
77. FILHO, J. D. M. Estudo de filmes supercondutores para aplicações em dispositivos eletrônicos., Ilha Solteira, SP, 2007. 86f.
78. MCELFRECH, M. **Fundamentals of magnetism and magnetic measurements**. [S.l.]: Quantum design, 1994.
79. RIETVELD, H. M. **Acta Crystallogr.** [S.l.]: [s.n.], v. 22, 1967. ISBN 3729.
80. YOUNG, R. A. . A. S. T. S. M. A. C. O. J. P.-S. R. H. M. **Applied Crystallography**, v. 28, p. 3729 , 1995.
81. HASTINGS, J. M. A. C. L. M. Magnetic Structure of Manganese Chromite. **Physical Review**, v. 126, p. 556, 1962.
82. SAWADA, H. ELECTRON DENSITY STUDY OF SPINELS:ZINC CHROMIUMOXIDE. **Materials Research Bulletin**, v. 32, p. 873-879, 1997.
83. HEILMANN, E. J. W. V. A. E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures Cation Arrangement in Spinel. **THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**, v. 15, p. 174-180, 1947.
84. AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1958.
85. MEDIA CYBERNETICS, I. **Image-Pro Plus- Reference Guide**. [S.l.]: Silver Spring, 1993-2006.
86. SHIMIZU, Y.; ARAI, H.; SEIYAMA, T. CERAMIC HUMIDITY SENSORS.1. MICROSTRUCTURE AND HUMIDITY SENSITIVE CHARACTERISTICS OF SPINEL TYPE OXIDES. **The Electrochemical Society of Japan**, v. 50, p. 831-834, 1982.
87. S. PENG, S. H. S. A. C. Synthesis and characterization of hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Int. Ed.** , v. 46, p. 4155, 2007.
88. SHENG PENG, C. W. J. X. A. S. S. Synthesis and Stabilization of Monodisperse Fe Nanoparticles. **Journal American Chemical Society**, v. 128, p. 10676-10677, 2006.
89. O'NEILL, W. A. D. A. A. H. S. C. The Spinel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Acta Crystallographica Section C**, v. C53, p. 657-659, 1997.
90. H. ISHIBASHI, T. Y. Structural transition of spinel compound NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at ferrimagnetic transition temperature. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, p. 610-

- 612 , 2007.
91. M. TOVARA, R. T. C. W. A. F. F. Structural and magnetic properties of Cu–Ni–Cr spinel oxides. **Physica B** , v. 385–386, p. 196–198, 2006.
92. BUZINARO, M. A. P. Caracterização magnética das cromitas  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ , São Cristovão, 2009. 104f.
93. KANAMORI, J. Crystal Distortion in Magnetic Compounds. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 31, p. 14S-21S, 1960.
94. K. S. R. C. MURTHY, J. G. A. E. N. R. Reactivity in the spinel formation reaction in CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. **Journal of Materials Science Letters** , v. 2, p. 393-394, 1983.
95. GERLOCH, M. The sense of Jahn-Teller distortions in octahedral copper(II) and other transition-metal complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 20, p. 638-640, 1981.
96. THIAGO T. GURGEL, M. A. B. A. N. O. M. Magnetization study in CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel oxide. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. XX, p. 1-3, 2012.
97. B. B. NELSON-CHEESEMAN, R. V. C. L. M. B. A. J. S. B. E. A. A. Y. S. Probing the role of the barrier layer in magnetic tunnel junction transport. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 76, p. 22041-1-4, 2007.
98. WANG, M. G. C. A. S. X. Room-temperature spin filtering in a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic tunnel barrier. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 74, p. 014418-1-8, 2006.
99. KAGOMIYA, K. T. A. I. Magnetic Structure of NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Studied by Neutron Scattering. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 73, p. 2539–2542, 2004.
100. KAGOMIYA, K. T. A. I. Magnetic Structure of NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Studied by Neutron Scattering and Magnetization Measurements. **Journal Physical Society of Japan**, v. 73, p. 2539-2542, 2004.
101. KAGOMIYA, K. T. A. I. Magnetic Structure of NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Studied by Neutron Scattering and Magnetization Measurements. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 73, p. 2539-2542, 2004.

# APÊNDICE A

## QUANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS

Neste apêndice estão listadas as quantidades estequiométricas utilizadas para produzir 0.5 g de precursor, que foi a quantidade de precursor obtido para todas as amostras deste trabalho.

### Cálculos estequiométricos para o sistema



X(% a.t.)	Massa do Reagente Cu (g)	Massa do Reagente Ni (g)	Massa do Reagente Cr (g)	Massa do NaOH(g )
0.0	0.530	-----	1,724	0,800
0.1	0.470	0,063	1,732	0,800
0.2	0.419	0,126	1,735	0,800
0.3	0.367	0,190	1,740	0,800
0.4	0.316	0,253	1,743	0,800
0.5	0.264	0,316	1,746	0,800
0.6	0.211	0,380	1,750	0,800
0.7	0.159	0,445	1,754	0,800
0.8	0.106	0,510	1,757	0,800
0.9	0.053	0,574	1,761	0,800
1.0	-----	0,639	1,768	0,800

## Cálculos estequiométricos para o sistema



X(% a.t.)	Massa do Reagente Mn (g)	Massa do Reagente Zn (g)	Massa do Reagente Cr (g)	Massa do NaOH (g)
0.0	0.413	-----	1,796	0,800
0.1	0.359	0,066	1,786	0,800
0.2	0.318	0,132	1,778	0,800
0.3	0.277	0,197	1,770	0,800
0.4	0.236	0,262	1,761	0,800
0.5	0.196	0,326	1,753	0,800
0.6	0.156	0,389	1,746	0,800
0.7	0.116	0,452	1,737	0,800
0.8	0.077	0,514	1,730	0,800
0.9	0.038	0,576	1,722	0,800
1.0	-----	0,632	1.716	0,800

# APÊNDICE B

## TRABALHOS APRESENTADOS E ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

Neste apêndice estão listados os trabalhos que foram apresentados em eventos durante e um artigo aceito para publicação, durante o período do mestrado.

➡ Thiago Targino Gurgel; Nelson Orlando Moreno; Marco Aurélio Pereira Buzinaro. **Magnetization study in  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel oxide**. 20<sup>th</sup> Latin American Symposium on Solid State Physics, 2011.

➡ Thiago Targino Gurgel; Nelson Orlando Moreno; Marco Aurélio Pereira Buzinaro. **Magnetization properties study of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  spinel oxide**. Encontro de Física, 2011.

➡ Thiago Targino Gurgel; Nelson Orlando Moreno. **Estudo das propriedades magnéticas do espinélio normal  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$** . XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011.

➡ Thiago Targino Gurgel; Nelson Orlando Moreno. **Estudo de magnetização no espinélio  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$** . VIII Escola Brasileira de Magnetismo, 2011.

➡ Thiago Targino Gurgel; Nelson Orlando Moreno; Marco Aurélio Pereira Buzinaro. **Estudo de Magnetização dos espinelhos  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$** . 16º Encontro Sergipano de Física, 2011.

➡ Thiago Targino Gurgel; Nelson Orlando Moreno. **Magnetization properties study of  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  spinel normal**. XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2012.

# *Magnetization Study in $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ Spinel Oxide*

**Thiago T. Gurgel, M. A. Buzinaro &  
N. O. Moreno**

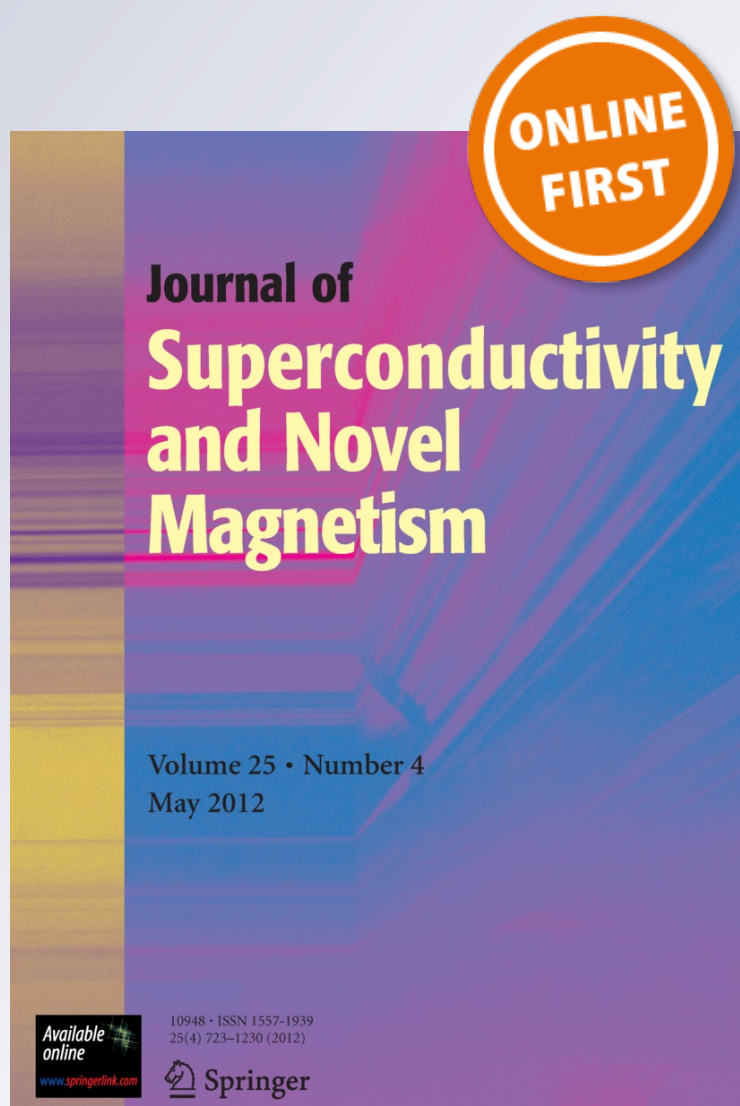
**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**

Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn

DOI 10.1007/s10948-012-1726-7



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your work, please use the accepted author's version for posting to your own website or your institution's repository. You may further deposit the accepted author's version on a funder's repository at a funder's request, provided it is not made publicly available until 12 months after publication.**